

# **Von partikulären Bausteinen zu suprakolloidalen Strukturen finiter Größe**

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
im Fach Chemie der Fakultät für  
Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth

vorgelegt von

**Claudia Simone Wagner**

geboren in Lichtenfels / Deutschland

Bayreuth, 2011



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2008 bis August 2011 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der an Universität Bayreuth unter der Betreuung von Prof. Dr. Alexander Wittemann angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Dissertation eingereicht am:	17.08.2011
Zulassung durch die Prüfungskommission:	24.08.2011
Wissenschaftliches Kolloquium:	20.01.2012

Amtierender Dekan:

*Prof. Dr. Beate Lohnert*

Prüfungsausschuss:

*Prof. Dr. Alexander Wittemann (Erstgutachter)*

*Prof. Dr. Josef Breu (Zweitgutachter)*

*Prof. Dr. Axel H. E. Müller (Vorsitz)*

*Prof. Dr. Matthias Schmidt*





*„Phantasie ist wichtiger als Wissen,  
denn Wissen ist begrenzt.“*

(Albert Einstein)



**Für meine Familie.**

Günter, Theresia, Bastian, Barbara, Dominik und Johannes



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>I.</b>	Abstract / Zusammenfassung .....	<b>1</b>
<b>II.</b>	Einleitung.....	<b>6</b>
II.1	Suprakolloidale Strukturen.....	6
II.1.1	Strategien zur direkten Synthese komplexer Partikel.....	9
II.1.2	Templat-freie Clusterherstellung .....	12
II.1.3	2D-Template zur Herstellung definierter Cluster .....	14
II.1.4	3D-Techniken zur Herstellung definierter Cluster .....	16
II.2	Hybridcluster.....	19
II.3	Aufgabenstellung der Dissertation .....	21
II.4	Referenzen .....	22
<b>III.</b>	Darstellung der zentralen Ergebnisse.....	<b>27</b>
III.1	Anordnung kolloidaler Partikel zu definierten Aggregaten höherer Hierarchie .....	28
III.2	Templat-gestützte Assemblierung kolloidaler Polymerpartikel zu mesoskopischen Clustern mit definierten Konfigurationen .....	32
III.3	Herstellung von Hybridclustern durch Adsorption anorganischer Nanopartikel auf kolloidalen Clustern .....	37
III.4	Herstellung neuartiger nanoporöser Nanosome mit komplexer Gestalt .....	39
III.5	Referenzen .....	43

<b>IV.</b>	Darstellung des Eigenanteils an den aufgeführten Veröffentlichungen .....	<b>45</b>
<b>V.</b>	Preparation of Submicrometer-Sized Clusters from Polymer Spheres Using Ultrasonication .....	<b>48</b>
<b>VI.</b>	Templated Assembly of Polymer Particles into Mesoscopic Clusters with Well-Defined Configurations .....	<b>58</b>
<b>VII.</b>	Towards Nanoscale Composite Particles of Dual Complexity .....	<b>79</b>
<b>VIII.</b>	Particle Nanosomes with Tailored Silhouettes .....	<b>98</b>
<b>A.</b>	Publikationsliste .....	<b>113</b>
	A.1 Publikationen als Erstautorin .....	113
	A.2 Publikationen als Mitautorin .....	113
	A.3 Vorträge und Posterbeiträge .....	114
<b>B.</b>	Danksagung .....	<b>115</b>
<b>C.</b>	Erklärung .....	<b>117</b>



# Abstract / Zusammenfassung

## **Abstract**

Within the scope of this thesis, template-assisted assembly of complex colloidal structures is described. To provide complex building blocks for applications in the field of mesotechnology, clusters, hybrid clusters, and nanoporous capsules in the colloidal range were engineered, supported by theoretical modelling. The research on these meso-structured materials with tailored properties, structures and arrangements of the constituents was motivated by the quest for novel, innovative materials.

For this purpose, large quantities of colloidal clusters with defined configurations were systematically fabricated. Aggregates with a global size of less than 300 nm were obtained for the first time. Clusters of such dimensions are stabilized by Brownian motion counteracting the clusters' sedimentation.

The synthesis of the clusters was based on controlled agglomeration of colloidal polymer building blocks using oil-in-water emulsion droplets as templates. Due to the Pickering effect, the dispersed particles adsorbed at the interface of the emulsion droplets. By using polystyrene particles with a maximum diameter of 200 nm as the primary building blocks and limiting the size and dispersity of the templating emulsion droplets to the micrometer range, a reduction of the cluster size was achieved.

The droplet size distribution in the emulsion was selectively controlled by ultrasonication. By evaporation of the oil droplets, clustering was induced causing aggregation of the particles into clusters with well-defined configurations. The cluster

suspension was fractionated into uniform clusters by using density gradient centrifugation. Scanning electron microscopy analysis revealed that these fractions could be assigned to defined cluster configurations. Furthermore, quantification of the content of clusters *via* analytical disk centrifugation allowed for optimization of experimental parameters such as particle and emulsifier concentrations, to increase the yield of specific cluster configurations. Additionally, further studies demonstrated that the fabrication of clusters is independent of the phase, in which the primary particles are initially dispersed in. This implies that the building units could be inserted in the emulsion process through both, the dispersed oil phase or the continuous water phase.

In order to attain the next higher level of complexity in the present thesis, the novel cluster fabrication process was used to synthesize well-defined colloidal hybrid clusters, *i. e.* for the assembly of clusters consisting of different components. Polystyrene clusters were formed by the method described above, and acted as complex supports for the adsorption of oppositely charged inorganic nanoparticles on their surfaces. It was shown that high coverage of the cluster surface with nanoparticles induced charge reversal. Hence, stable suspensions of hybrid clusters were achieved, even though the polystyrene clusters and the nanoparticles differed in their net charge. Characterization of the hybrid clusters was carried out by scanning electron microscopy. It turned out that the deposition of nanoparticles resulted in a uniform, spatially separated arrangement of the nanoparticles onto the surface of the clusters. This opens up new perspectives for building hybrids with full control over shape, composition and surface texture.

Another part of this thesis presents a strategy for the fabrication of anisomeric nanoporous capsules, so-called nanosomes, consisting of a dense monolayer of nanoparticles.

For the fabrication of the nanosomes the findings of the above described studies were applied: on the one hand charged particles can be inserted well-controlled into the emulsification step *via* the oil phase and the water phase, on the other hand colloidal clusters can serve as templates for the production of hybrids. Firstly, negatively charged inorganic nanoparticles and positively charged colloidal polymer particles were joined at the interface of emulsion droplets. The emulsification was carried out by following the approach for making colloidal clusters. The resulting heteroaggregates were then analyzed by transmission electron microscopy. The binary aggregates exhibited core-shell-structures, with defined clusters of the polymer particles as the core or rather indirectly as a template, and a dense monolayer of the nanoparticles as the shell. Subsequent removal of the inner cluster template by pyrolysis led to nanoporous capsules with complex shapes, which were determined by the number of polymer particles per emulsion droplet. Despite the rather harsh thermal treatment and the fact that the nanosomes consisted of a



single layer of nanoparticles, all shells remained intact. Theoretical modelling allowed for a profound understanding regarding the assembly of the nanoparticles at the cluster surface and a statement on the stability of the nanosomes. Owing to their complexity and their remarkable high density of nanopores, the nanosomes could be suitable for biomedicine application.

To summarize, this thesis presents the assembly of elemental building blocks into mesoscopic aggregates of high complexity, paired with unique optical and magnetic properties.

This thesis is a cumulative dissertation. Chapter III summarizes the respective publications which are enclosed as reprints in chapter V to VIII.

### **Zusammenfassung**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unter Zuhilfenahme von Templaten komplexe kolloidale Strukturen aufgebaut. Die Herstellung von Clustern, Hybridclustern und nanoporösen Kapseln im kolloidalen Bereich wurde in enger Verknüpfung mit theoretischer Modellierung erforscht, um komplexe Bausteine für die Mesotechnologie zur Verfügung zu stellen. Die Forschung an neuartigen mesostrukturierten Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften, Strukturen und Anordnungen der Konstituenten ist von dem Bestreben getrieben, die Entwicklung innovativer und zukunftsweisender Technologie voranzutreiben.

Zu diesem Zweck wurden gezielt größere Mengen kolloidaler Cluster mit definierten Konfigurationen hergestellt, wobei erstmals eine Gesamtgröße der Aggregate unter 300 nm erzielt werden konnte. Cluster dieser Größe sind auf Grund der Brownschen Teilchenbewegung stabilisiert, welche der Sedimentation der Cluster entgegenwirkt.

Die Clusterherstellung erfolgte durch eine kontrollierte Aggregation kolloidaler Polymer-Bausteine. Dabei wurden Emulsionströpfchen von Öl-in-Wasser-Emulsionen als Template verwendet. Die in derartigen Emulsionen dispergierten Partikel adsorbierten auf Grund des Pickering-Effekts an der Tröpfchenoberfläche. Die Reduktion der Clustergröße wurde durch eine Beschränkung der Primärbausteine auf Polystyrol-Partikel auf Durchmesser kleiner 200 nm und eng verteilte Öltröpfchen im Mikrometerbereich erreicht. Die Tröpfchengrößenverteilung konnte gezielt durch den Einsatz von Ultraschall gesteuert werden. Durch kontrolliertes Verdampfen der Öltröpfchen wurde die Clusterbildung induziert und es kam zu einer Anordnung der Partikel zu Clustern mit definierten Konfigurationen.

Durch Zentrifugation in einem Dichtegradienten ließ sich die Suspension in Fraktionen einheitlicher Cluster auftrennen und schließlich mittels rasterelektronischer Aufnahmen definierten Konfigurationen zuordnen. Darüber hinaus gelang es mittels analytischer Scheibenzentrifugation die Zusammensetzung der Cluster

quantitativ zu bestimmen. Mit Hilfe dieser Methode konnten gezielt experimentelle Parameter, wie Partikel- und Emulgatorkonzentration, optimiert werden, um eine Steigerung der Ausbeute in Bezug auf bestimmte Clusterkonfigurationen zu erreichen. Zusätzlich konnte in weiteren Untersuchungen gezeigt werden, dass die Clusterherstellung unabhängig von der Phase, in der die Primärpartikel anfangs dispergiert sind, erfolgen kann, d.h. die Bausteine konnten sowohl über die dispergierte Ölphase als auch über die kontinuierliche Wasserphase in den Emulgierungsprozess eingebracht werden.

Um in der vorliegenden Dissertation das nächsthöhere Level an Komplexität zu erreichen, wurde das neue Verfahren der Clusterherstellung zur Synthese definierter kolloidaler Hybridcluster eingesetzt, das heißt zum Aufbau von Clustern bestehend aus unterschiedlichen Bausteinen. Zunächst wurden Polystyrol-Cluster nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt. Diese dienten als Template für eine Adsorption entgegengesetzt geladener anorganischer Nanopartikel auf ihren Oberflächen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass ein hoher Bedeckungsgrad der Clusteroberfläche mit Nanopartikeln mit einer Ladungsumkehr verbunden ist und dies die Herstellung stabiler Suspensionen von Hybridclustern ermöglicht, obwohl sich die Polystyrol-Cluster und die Nanopartikel in ihrer Nettoladung unterscheiden. Die Charakterisierung der Hybridcluster durch Rasterelektronenmikroskopie ergab, dass das Abscheiden der Nanopartikel zu einer gleichmäßigen, räumlich separierten Verteilung der Nanopartikel auf der Clusteroberfläche führte. Somit eröffnen sich Perspektiven für Hybride mit einer Kontrolle über Form, Zusammensetzung und Oberflächenrauigkeit.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit einer Strategie zur Herstellung anisometrischer, nanoporöser Kapseln, sogenannten Nanosomen, bestehend aus einer geschlossenen Monolage von Nanopartikeln. Zur Synthese der Nanosome wurden die Erkenntnisse aus den vorangegangenen Arbeiten genutzt: zum einen können geladene Partikel kontrolliert über die Öl- und die Wasserphase in den Emulsionsschritt eingebracht werden und zum anderen können kolloidale Cluster als Template zur Herstellung von Hybriden dienen. Zuerst wurden negativ geladene anorganische Nanopartikel und positiv geladene Polymerpartikel an der Oberfläche von Emulsionströpfchen vereint. Die Emulgierung erfolgte in Anlehnung an das Verfahren zur Herstellung von kolloidalen Clustern. Die entstandenen Heteroaggregate wurden anschließend mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Dabei zeigte sich, dass diese eine Kern-Schale-Architektur besaßen, wobei definierte Polymercluster als Kern fungierten und die Nanopartikel die Schale bildeten. Eine anschließende Entfernung der inneren Template durch Pyrolyse zeigte nanoporöse Kapseln mit komplexer Gestalt, welche durch die Anzahl der Polymerpartikel pro Tröpfchen bestimmt war. Trotz der Monolage der erhaltenen Nanosome waren alle untersuchten Konfigurationen intakt. Zusätzliche theo-

retische Modellierung erlaubte ein vertieftes Verständnis der Anordnung der Nanopartikel auf den Clustern und eine Aussage zur Stabilität der Nanosome. Durch deren Komplexität und einer bemerkenswert hohen Dichte an Nanoporen könnten die Nanosome somit Anwendung im Bereich der Biomedizin finden.

Zusammenfassend dargestellt präsentiert diese Dissertation die Kombination elementarer Bausteine zu mesoskopischen Designer-Aggregaten höherer Komplexität, gepaart mit einzigartigen optischen und magnetischen Eigenschaften.

Diese Arbeit ist eine kumulative Dissertation. Kapitel III fasst die jeweiligen Publikationen detailliert zusammen und die Kapitel V bis VIII enthalten die Nachdrucke der Veröffentlichungen.



# Einleitung

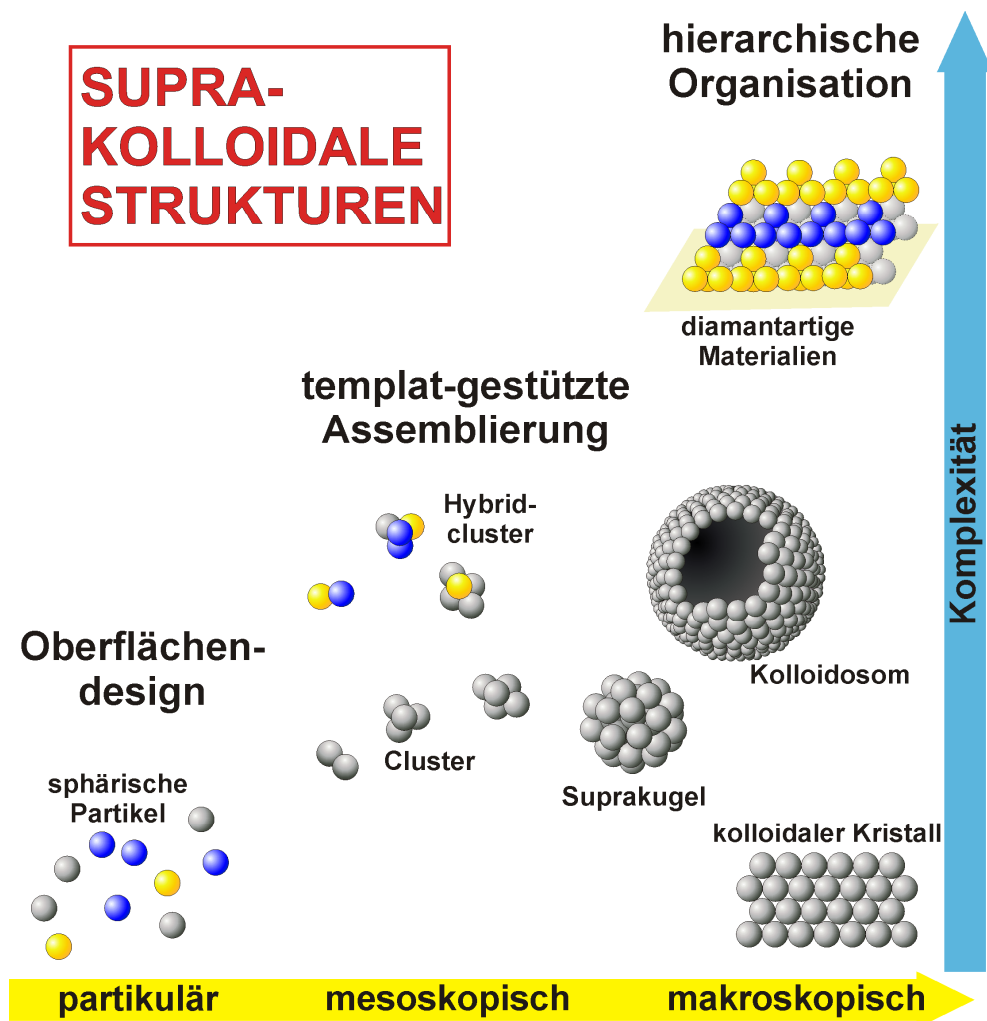
## II.1 Suprakolloidale Strukturen

Im Bereich der Kolloidchemie ist die Ausbildung komplexer, hoch geordneter Strukturen aus sphärischen Latexpartikeln seit einigen Jahren Gegenstand intensiver wissenschaftlicher Untersuchungen (Abb. 1).<sup>1</sup>

Die am eingehendsten untersuchten Vertreter derartiger Partikelanordnungen sind kolloidale Kristalle.<sup>2,3</sup> Sie sind Materialien mit langreichweitig geordneten Strukturen, die ähnlich wie atomare Kristalle aufgebaut sind. Im Gegensatz zu diesen bestehen kolloidale Kristalle jedoch aus Partikeln mit um das tausendfache größerer Dimension.<sup>4,5</sup> Als Bausteine hierfür dienen überwiegend sphärische Kolloidpartikel mit Durchmessern im Größenbereich von 0,1-1  $\mu\text{m}$ .

Die Herstellung kolloidaler Kristalle basiert einerseits auf der Selbstorganisation von Partikeln, die durch ein repulsives Potential gekennzeichnet sind.<sup>6-9</sup> Unter geeigneten Bedingungen ordnen sich kolloidale Partikel zu Kristallen an, welche letztendlich durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden.<sup>8</sup> Andererseits können kolloidale Kristalle alternativ auch durch *Layer-by-Layer*-Technik auf planaren Oberflächen<sup>10</sup> oder durch Kombination positiv und negativ geladener Partikel in einem Lösungsmittel, welches die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln moderiert, hergestellt werden.<sup>11,12</sup> Auf Grund ihrer räumlich periodischen Variation der Brechungsindizes weisen kolloidale Kristalle besondere optische Eigenschaften auf. Durch kollektive Streuprozesse in diesen mesoskopischen Strukturen kann es daher zur Ausbildung von optischen Bandlücken kommen, welche zu einer vollständigen Reflexion von Licht bestimmter Wellenlängen

führen („photonische Kristalle“).<sup>2</sup> Deshalb eignen sie sich als funktionelle optische Elemente zur Lokalisierung, Verstärkung oder zum Schalten von Licht.<sup>7,13,14</sup> Des Weiteren können kolloidale Kristalle als Template für die Herstellung von Membranen mit definierten Porengrößen genutzt werden.<sup>8,15-18</sup> Voraussetzung für solche Anwendungen ist der Aufbau von möglichst defektfreien Strukturen und eine Kontrolle der Kristallstruktur. Trotz der intensiven Forschung auf diesem Gebiet können bis dato bei der Herstellung solcher Materialien nur relativ kleine geordnete Domänen im Mikrometerbereich erhalten werden.<sup>13</sup>



**Abb. 1** Schematische Übersicht über suprakolloidale Strukturen, welche entlang der x-Achse an Größe, d.h. von partikulären über mesoskopische hin zu makroskopischen Dimensionen, und entlang der y-Achse an Komplexität zunehmen.

Neben ausgedehnten makroskopischen Strukturen entwickelte sich in den letzten Jahren das Studium von Aggregaten finiter Größe aus Kolloidpartikeln zu einem eigenständigen Gebiet der modernen Kolloidchemie.<sup>19-22</sup> Dabei eröffnen Partikelanordnungen finiter Größe neue Perspektiven für komplexe, partikuläre Systeme.

me mit einzigartigen rheologischen, optischen, magnetischen oder elektrischen Eigenschaften.<sup>22</sup>

Eine Klasse derartiger finiter Aggregate stellen Kapseln dar, deren Wände aus Kolloidpartikeln bestehen, sogenannte Kolloidosome.<sup>23-27</sup> Der Terminus „Kolloidosom“ ist eine Wortschöpfung, die sich an den Begriff der „Liposome“ anlehnt. Ihr Durchmesser kann von einigen Mikrometern bis hin zu einigen Millimetern reichen. Solche Kapseln werden durch Selbstorganisation von mikrometer- bis nanometergroßen Kolloidpartikel auf der Grenzfläche von Emulsionströpfchen hergestellt. Dabei können stabile Hüllen erhalten werden, deren Größe und Permeabilität in weiten Bereichen variiert werden kann. Zurzeit wird vor allem dahingehend geforscht, Kolloidosome als mögliche Transportsysteme und Schutzhüllen in der Medizintechnik einzusetzen.<sup>28</sup>

Dichtgepackte sphärische Aggregate, zusammengesetzt aus einer Vielzahl sphärischer Partikel, werden oft als „Suprakugeln“ bezeichnet und sind eine weitere Klasse von Aggregaten finiter Größe.<sup>29-31</sup> Ihre Herstellung erfolgt ähnlich der von Kolloidosomen, unter Zuhilfenahme von Emulsionströpfchen, allerdings mit der Ausnahme, dass hier die partikulären Bausteine eine relativ hohe Affinität für die dispergierte Phase aufweisen. Diese Tatsache beschränkt die Partikel das Tröpfcheninnere anstelle der Tröpfchenoberfläche im Falle der Kolloidosome. Durch eine kontrollierte Verdampfung der dispergierten Phase können die Partikel schließlich zu Suprakugeln zusammengepackt werden. Derartige finite Aggregate zeichnen sich durch eine wohlgeordnete Partikelschicht an ihrer Oberfläche aus, die diesen photonische Eigenschaften verleiht. Suprakugeln könnten daher als Farbpigmente für photorefraktive Displays zur Anwendung gelangen.<sup>30</sup>

Von kolloidalen Clustern ist die Rede, wenn für die Herstellung von Aggregaten nur eine vergleichsweise geringe Anzahl an gleichen oder verschiedenen Bausteinen eingesetzt wird.<sup>32</sup> In der Literatur findet man in der Regel Cluster, die aus zwei bis zwölf Bausteinen bestehen. Ähnlich dem Aufbau von Molekülen aus atomaren Bausteinen, bestehen die Cluster aus einer beschränkten Anzahl elementarer Bausteine und können daher als kolloidale Analoga zu kleinen Molekülen betrachtet werden.<sup>33</sup> Termini wie „kolloidale Moleküle“<sup>22,34</sup> oder „*Patchy Particles*“<sup>35</sup> werden verwendet, um die faszinierenden Perspektiven derartiger Cluster zu betonen. Die Herstellung definierter kompakter Cluster ist insofern sehr anspruchsvoll, weil sich Kolloidpartikel normalerweise, anders als Atome, nicht gerichteten Wechselwirkungen unterziehen.<sup>33</sup> Da diese Klasse finiter Aggregate einen essentiellen Stellenwert in dieser Arbeit einnimmt, sollen die einschlägigen Strategien zur Herstellung in den nachfolgenden Kapiteln II.1.2 bis II.1.4 und II.2 ausführlich beschrieben werden. Derartige Cluster, die eine komplexe Gestalt und Zusammensetzung in sich vereinen, eröffnen vielfältige neue Möglichkeiten für Designer-Partikel und hierarchisch angeordnete Materialien.<sup>36</sup>

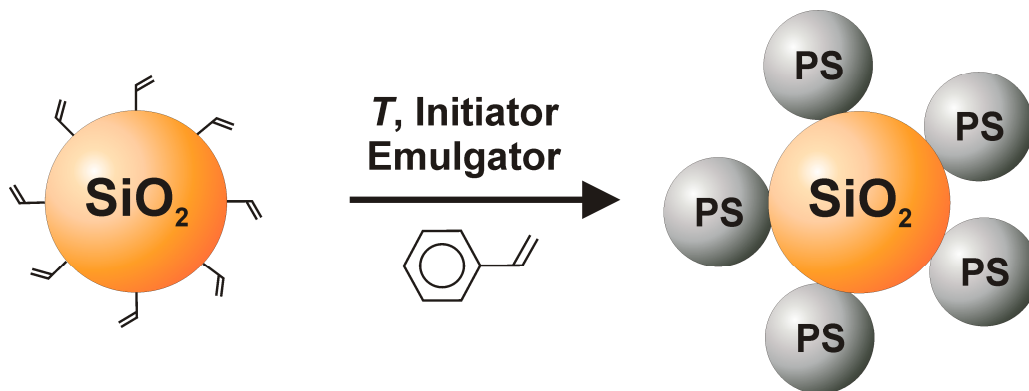
Eine große Herausforderung ist die Herstellung von Materialien bzw. Kristallen, die eine Bandlücke im sichtbaren Licht aufweisen. Ein- und zweidimensionale photonische Kristalle für sichtbares Licht konnten bereits hergestellt werden.<sup>37-41</sup> Ein Material, das sichtbares Licht über alle Winkel reflektiert und für alle Polarisierungen geeignet ist, fehlt jedoch bisher.<sup>14</sup> Ungeachtet dessen gibt es bereits Simulationen zu Strukturen, die hierfür vielversprechende Eigenschaften mit sich bringen würden, z. B. dielektrische Diamant- und Pyrochlorstrukturen.<sup>14</sup> Eine diamantartige Anordnung gilt als ideale Struktur für photonische Materialien.<sup>36</sup> Diese Anordnungen reflektieren besonders effizient ein breites Farbspektrum, so dass der Spektralbereich des sichtbaren Lichtes fast vollständig ausgenutzt wird. Auf diese Weise lassen sich Photonen besser manipulieren. Selbst mit Methoden, wie der konventionellen Lithographie, der dreidimensionalen holographischen Interferenzlithographie und der Zwei-Photonen-Lithographie ist die Herstellung derartiger Strukturen mit Bandlücken im sichtbaren Bereich nicht zu realisieren.<sup>14,42,43</sup> Die Periodizität in der Struktur verwendeter Materialien muss so klein sein, dass extrem kurze Wellenlängen manipuliert werden können. Hierfür ist eine dreidimensionale Strukturierung mit Periodizitäten von wenigen hundert Nanometern Voraussetzung, die aber mit den oben genannten Methoden nicht erlangt werden kann. Dieser Größenbereich kann jedoch leicht mit kolloidalen Bausteinen erreicht werden. Man könnte dem Ziel, der Herstellung von photonischen Materialien mit Bandlücken im sichtbaren Bereich, erheblich näher kommen, wenn es möglich wäre, Kristalle mit einem Diamantgitter aus Kolloidpartikeln oder besser aus robusten kolloidalen Clustern bzw. Hybridclustern aufzubauen.<sup>22,34</sup> Damit Cluster für den Bau neuer photonischer Materialien Anwendung finden können, ist es entscheidend, dass die Cluster einheitliche Konfigurationen mit komplexer Gestalt aufweisen und zudem in größerer Menge zur Verfügung stehen. Aus diesem Grund liegt das Hauptaugenmerk der nächsten Kapitel auf möglichen Strategien zur Herstellung komplexer Strukturen finiter Größe.

### **II.1.1 Strategien zur direkten Synthese komplexer Partikel**

In diesem Abschnitt soll ein Abriss über mögliche Synthesewege hin zu komplexen Partikeln gegeben werden.

Eine Strategie stellt die Synthese von „gänseblümchenartigen“ Partikeln dar. Hierbei dient eine kontrollierte Saat-Emulsionspolymerisation der Herstellung von komplexen Hybridpartikeln. Als Saat-Partikel dienen typischerweise anorganische Partikel, welche mit einem Kopplungsreagenz funktionalisiert sind. Auf diesen besteht die Möglichkeit polymere Strukturen aufwachsen zu lassen.<sup>44-51</sup>

In diesem Zusammenhang berichteten Perro *et al.* über eine chemische Route zum Wachstum von Polystyrol-Strukturen auf Silica-Saatpartikeln.<sup>47,50</sup> Interessanterweise kommt es bei dieser Methode zu mehreren, weitgehend monodispersen Kügelchen rund um die Silica-Partikel und nicht zu einer homogenen Polystyrol-Schale (Abb. 2). Parameter, wie die Zahl der zentralen Silica-Partikel, die Dichte der Kopplungsgruppen und die Reaktionszeit, entscheiden über die resultierenden Morphologien, die von Dubletts bis hin zu Polyedern reichen.<sup>47</sup>



**Abb. 2** Prinzip zur Herstellung komplexer Partikel mittels Emulsionspolymerisation: Hierbei kommt es zum Anwachsen einer kontrollierten Zahl von kugelförmigen Polystyrol-Strukturen auf oberflächenfunktionalisierten Silica-Saatpartikeln.

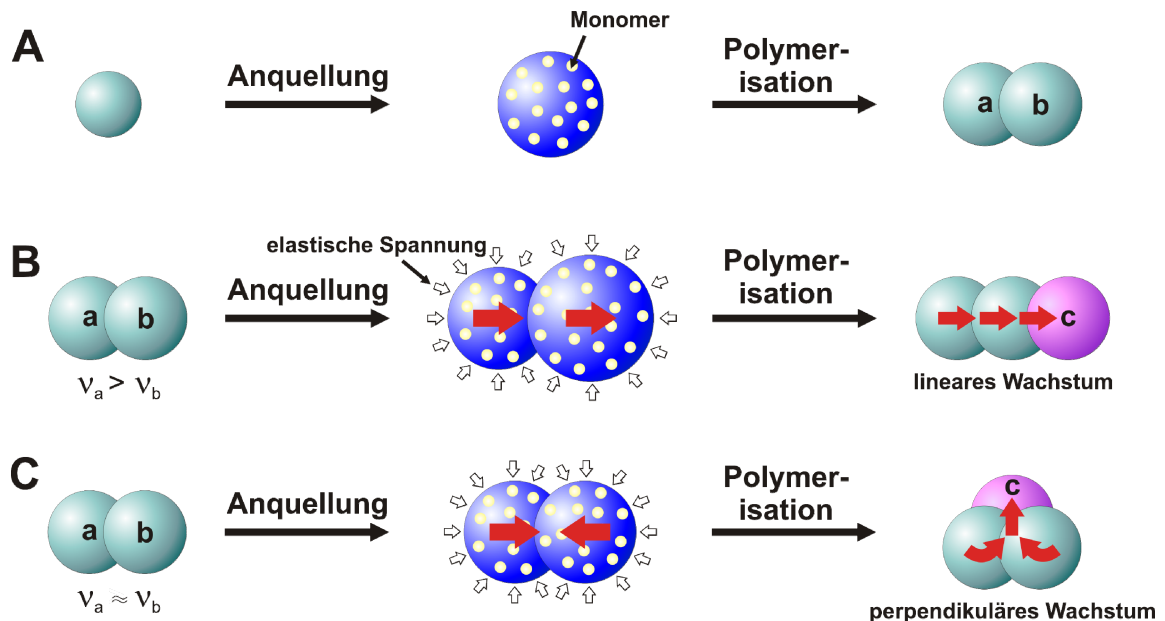
Eine weitere Studie von Perro *et al.* zeigt, dass sich das Verfahren, welches anfangs für Silica-Polystyrol-Hybride entwickelt wurde, verallgemeinern lässt. Dementsprechend gelang es, Hybride aus anderen anorganischen Partikeln, z. B. Titandioxid-Partikeln und anderen Polymeren, wie Polymethylmethacrylat aufzubauen.<sup>52</sup> Nguyen *et al.* hielten indes an dem Konzept der Nukleation und des Wachstums von Polystyrol-Kügelchen auf Silica-Saatpartikeln fest, führten jedoch anstatt einer Emulsionspolymerisation eine Dispersionspolymerisation aus.<sup>53</sup>

Eine kontrollierte Phasenseparation bei einer Saat-Polymerisation ist eine weitere Technik zur Herstellung komplexer Partikel im Mikrometerbereich. Dieses Verfahren wurde Anfang der Neunziger von Sheu *et al.* entwickelt.<sup>54</sup> In den letzten Jahren wurden mehrere Optimierungen vorgenommen, welche letztlich zu komplexen Partikeln definierter Gestalt führten, wie Dubletts, Tripletts, kegel- und rauteartigen Partikeln.<sup>55-58</sup>

Der zugrundeliegende Mechanismus ist eine zweistufige Saat-Polymerisation, in welcher vernetzte Polymerpartikel als Saatpartikel dienen.<sup>55</sup> Die Partikel werden bei Raumtemperatur in einer Monomerlösung angequollen und anschließend bei höheren Temperaturen auspolymerisiert. Die Erhöhung der Temperatur der durch das Monomer gequollenen, vernetzten Polymerpartikel führt zu einer Phasenseparation des Monomers innerhalb der Saat-Partikel. Die Ursache für eine solche



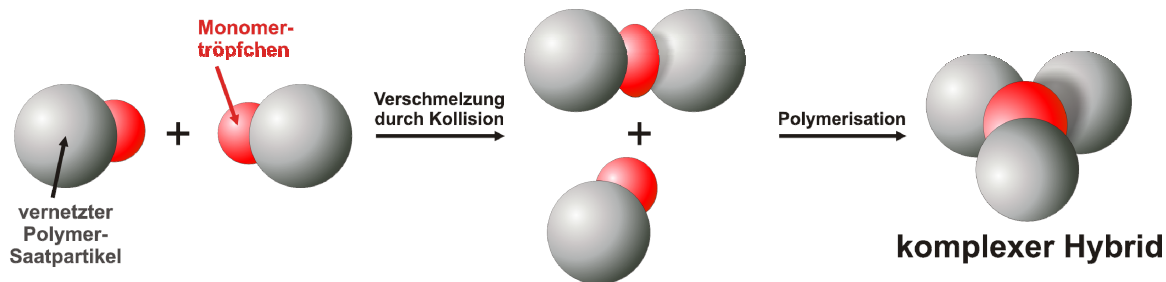
Phasenseparation sind elastische Spannungen, welche von einer Entropieänderung der gequollenen Netzwerke getrieben sind.<sup>55</sup> Die Polymerisation ruft eine neue Kugel am Ausgangspartikel hervor.



**Abb. 3** Synthese definierter anisometrischer Partikel durch Phasenseparation innerhalb von Saat-Partikeln: A) Synthese einheitlicher, dimerer Saat-Partikel (ab) durch das Anquellen und Polymerisieren sphärischer Partikel. Die Synthese trimerer Partikel (abc) erfolgt durch eine Wiederholung des Prozesses, wobei die sphärischen Saat-Partikel durch die Dimere ersetzt werden. B) Es kommt zu einem Wachstum in linearer Richtung der Kugel (c), wenn die Kugel (a) des Dimers eine höhere Vernetzungsdichte als Kugel (b) aufweist und C) zu einem Wachstum in perpendikulärer Richtung, wenn die Kugeln (a) und (b) äquivalent vernetzt sind.

Über einen Gradienten der Vernetzungsdichte in den Saat-Partikeln gelang Kim *et al.* eine Kontrolle der Phasenseparation. Dies erlaubt eine gerichtete Ausbildung individueller Auswölbungen auf den Saat-Partikeln und führt damit zu einheitlichen Partikeln, wie Dubletts und Tripletts, in hoher Ausbeute (Abb. 3).<sup>55,56</sup>

Eine weitere interessante Variante der Saat-Polymerisation wurde von Kraft *et al.* zur Herstellung von Hybriden vorgestellt.<sup>59,60</sup> Sie beinhaltet eine gezielte Verzögerung zwischen der Ausbildung fluider Monomervorwölbungen auf der Oberfläche gequollener Polystyrol-Saatpartikel und einer anschließenden Polymerisation (Abb. 4). Dieses „Hinauszögern“ führt zu einer Koaleszenz der Vorwölbungen bzw. der Tröpfchen durch Kollision und damit zur Bildung kleiner „Cluster“. Die Clustergröße kann durch das Quellungsverhältnis sowie durch die Anzahl der Saatpartikel gesteuert werden. Durch die Verwendung unterschiedlicher Monomere bei der Saatpartikelsynthese (Styrol) und bei der Quellung der Saatpartikel (Methylmethacrylat) können neben Clustern auch Hybridcluster aufgebaut werden.<sup>59</sup>



**Abb. 4** Schema zur Herstellung von komplexen Hybriden durch Koaleszenz von Monomertröpfchen.

Allerdings ist für die angeführten chemischen Synthesen komplexer Partikel und Hybride eine strikte Einhaltung der Polymerisationsbedingungen innerhalb enger Grenzen entscheidend; diese Verfahren sind daher experimentell extrem anspruchsvoll.<sup>61</sup> Obwohl mit diesen Methoden große Ausbeuten komplexer Partikel erzielt werden können, stoßen sie auf Grund unzureichender Vielseitigkeit schnell an ihre Grenzen. Eine derartige Grenze ist, dass die Verfahren bei der Herstellung komplexer Partikel an Polymere gebunden sind. Aus diesem Grund wird in den nächsten Abschnitten näher auf die Kombination bereits vorgeformter Kolloide eingegangen, da sich hierbei eine signifikant höhere Flexibilität bei der Auswahl möglicher Bausteine bietet.

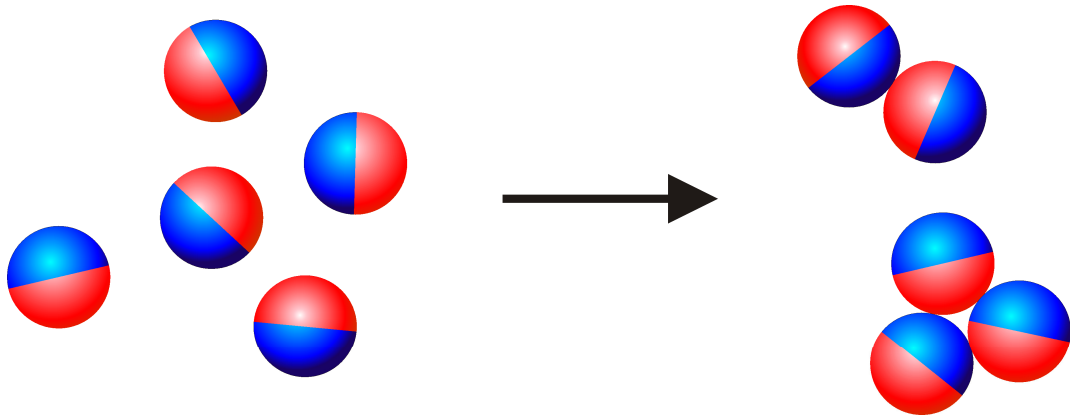
### II.1.2 Templat-freie Clusterherstellung

Kolloidale Partikel können infolge attraktiver Wechselwirkungen, wie elektrostatische, entropische und Van-der-Waals-Wechselwirkungen agglomerieren.<sup>62</sup> Dies kann zum Aufbau von kolloidalen Clustern begrenzter Größe genutzt werden. Jedoch gilt es hierbei, die unkontrollierte Aggregation der Kolloidpartikel zu unterdrücken.

In der Gruppe von van Blaaderen wurde die Bildung von definierten mikroskopischen Aggregaten über Van-der-Waals-Kräfte untersucht.<sup>63</sup> Unter Scherung wird zu einer Suspension von Silica-Partikeln eine spezifische Menge an Ammoniak zugegeben. Durch die Erhöhung der Ionenstärke wird die Agglomeration der Partikel eingeleitet. Man erhält eine Mischung aus Einzelpartikeln, Dubletts und einer relativ geringen Menge an Clustern mit drei oder noch mehr Partikeln. Durch die Zugabe von Tetraethylorthosilikat zur Clustersuspension kommt es zu einer Fixierung der erhaltenen Clusterkonfigurationen.<sup>63</sup>

Eine weitere Templat-freie Methode zu Herstellung von Clustern basiert auf „Janus-Partikeln“<sup>64,65</sup> mit entgegengesetzt geladenen Hemisphären.<sup>66</sup> Auf Grund der

gerichteten Wechselwirkungen zwischen den Partikeln kommt es zu einer spontanen Selbstorganisation dieser zu Clustern definierter Konfigurationen (Abb. 5). Allerdings repräsentieren die so erhaltenen Cluster nur ein Zwischenprodukt bei der Bildung makroskopischer Aggregate, da es bei der durch elektrostatische Wechselwirkungen initiierten Aggregatbildung, keine Limitation der Größe gibt.<sup>61,67</sup>



**Abb. 5** Herstellung von Clustern durch Selbstorganisation von Partikeln mit nahezu gleicher Menge an positiven (rot) und negativen Ladungen (blau) auf beiden Hemisphären.

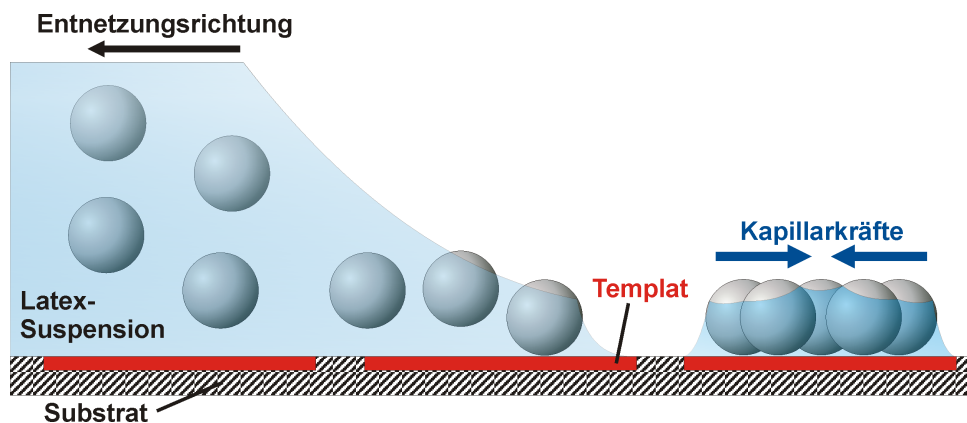
Meng *et al.* erzeugten mikroskopische Cluster durch Isolation einer geringen Zahl sphärischer Polystyrol-Partikel in modifizierten zylindrischen Mikrovertiefungen, die mit einer konzentrierten wässrigen Suspension aus Poly(N-isopropylacrylamid)-Nanopartikeln befüllt sind.<sup>68</sup> Die Mischung kleiner und großer Partikel führt zu einer *Depletion*-Flockung<sup>69</sup> unter den größeren Polystyrol-Partikeln und somit zur Bildung von dreidimensionalen Polystyrol-Clustern in der Mitte der Vertiefungen.<sup>70</sup> Da die Verteilung der Polystyrol-Partikel pro Vertiefung ( $N$ ) immer statistischer Natur ist, variiert die Zahl der Clusterbausteine; es werden jedoch keine Cluster mit  $N$  größer 10 gefunden.

Auf Grund der räumlichen Beschränkung der Mikrovertiefungen könnte das soeben beschriebene Verfahren durchaus zu Templat-gestützten Strategien zählen, allerdings nimmt die entropische Wechselwirkung zwischen den Bausteinen den größeren Stellenwert bei der Clusterbildung ein. Somit ist allen vorgestellten Arbeiten in diesem Abschnitt gemein, dass mit diesen Verfahren keine endgültige Kontrolle über spezifische Clusterkonfigurationen erreicht werden kann. Dies ist jedoch von essentieller Bedeutung für den Aufbau neuer Materialien, wie photonischer Kristalle. Aus diesem Grund wird in den folgenden Kapiteln die Templat-gestützte Herstellung von definierten Clustern mit komplexer Gestalt ausführlich behandelt.

### II.1.3 2D-Template zur Herstellung definierter Cluster

Die Verwendung von Templaten mit begrenzten Dimensionen eröffnet eine Breite an Möglichkeiten zur Steuerung der Selbstorganisation von sphärischen Bausteinen zu definierten Aggregaten finiter Größe. Zur Bereitstellung zweidimensionaler (2D) Template wurden zwei wesentliche Techniken genutzt: i) chemische Strukturierung und ii) physikalische Strukturierung von Substraten.<sup>71</sup>

Zweidimensionale Template für die Assemblierung von sphärischen Partikeln zu definierten Clustern können feste Substrate sein, deren Oberflächen chemisch strukturiert sind. Dabei können sich die ausgewählten Oberflächenbereiche von der restlichen Substratfläche, z. B. durch eine andere Benetzbarkeit und eine andere Oberflächenladung unterscheiden. Zudem können Gestalt und Größe der chemisch behandelten Bereiche beliebig eingestellt werden.<sup>71-73</sup>



**Abb.6** Anordnung sphärischer Partikel zu zweidimensionalen Aggregaten auf der Oberfläche eines chemisch strukturierten, festen Substrats. Auf Grund einer anderen Benetzbarkeit bestimmter Bereiche im Vergleich zum Rest des Substrates werden die Partikel durch Kapillarkräfte in eine bestimmte Konfiguration gepackt.

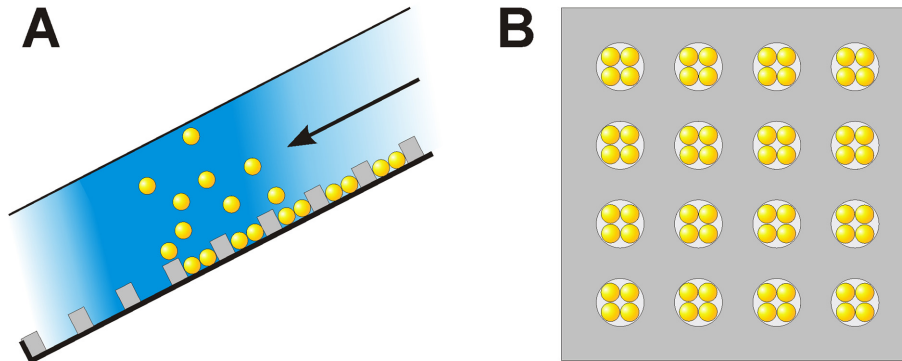
Aizenberg *et al.* verwendeten mikro-strukturierte Substrate mit anionischen und kationischen Bereichen, welche mittels Mikrokontaktdruck-Technik erhalten wurden.<sup>73</sup> Bei der Entnetzung des Substrates scheiden sich geladene Polystyrol-Partikel auf den entgegengesetzt geladenen Bereichen der Substratoberfläche ab. Die Partikel werden während des Verdampfungsprozesses von Wasser auf Grund von Kapillarkräften in das Zentrum der chemischen Template konzentriert. Nach vollständiger Trocknung entstehen wohlgeordnete 2D-Cluster mit gewünschter Symmetrie (Abb. 6).<sup>73</sup> Mit einem ähnlichen Ansatz untersuchten Lee *et al.* die Herstellung definierter Aggregate auf Polyelektrolyt-beschichteten Oberflächen. Als funktionale Template dienten räumlich separierte Polyelektrolyt-Filme, welche mit Hilfe der *Layer-by-Layer*-Technik hergestellt wurden.<sup>74</sup>

Mit den oben beschriebenen Verfahren können ausschließlich definierte Cluster zweidimensionaler Konfigurationen erhalten werden. Aus diesem Grund entwickelten Masuda *et al.* eine Methode zur Herstellung dreidimensionaler definierter Cluster. Diese basiert auf der Evaporation von Tröpfchen einer Suspension, welche auf einem festen Substrat aufgebracht sind.<sup>75,76</sup> Hierzu wird eine wässrige Suspension sphärischer Silica-Partikel auf ein hydrophobes Substrat getropft, welches zuvor silanisiert wurde. Das Substrat wird anschließend in Hexan getaucht und die Tröpfchen auf dessen Oberfläche durch Ultraschall in viele kleine Emulsionströpfchen überführt. Hierbei extrahiert die wässrige, dispergierte Phase mit der Zeit in die Hexan-Phase, was zu einer Abnahme der Tröpfchengröße führt und letztendlich zur Bildung definierter dreidimensionaler Cluster (siehe Kapitel II.1.4).<sup>32</sup> Die Kontrolle über die Partikelanzahl der Aggregate wird durch eine Variation der Tröpfchengröße der Emulsion sowie der Partikelkonzentration in der anfänglichen Suspension erreicht.

Ein weitere 2D-Technik zur Herstellung definierter Cluster stellt die Verwendung physikalisch strukturierter Schablonen dar. Dieses Verfahren diente bereits vielen Gruppen zur Nukleation und zum Wachstum von kolloidalen Kristallen und ist dementsprechend gut verstanden.<sup>77-79</sup>

In Arbeiten von Xia *et al.* wurde diese Art von Templaten, auf der Grundlage von vorgefertigten Reliefmustern auf Substraten, für die Assemblierung sphärischer Partikel zu zweidimensionalen und dreidimensionalen Aggregaten mit wohldefinierter Gestalt genutzt.<sup>80-83</sup> Die verwendeten Template bestanden aus zweidimensional angeordneten Löchern, die mit Hilfe von Lithographie erzeugt wurden. Sobald die Suspension anfängt zu trocknen und es zu einer Entnetzung des Templat kommt, werden die Partikel in die Löcher gezwungen. Dies führt zu definierten, dicht gepackten Strukturen in den Löchern (Abb. 7). Der Einschluss der Partikel erfolgt auf Grund von Kapillarkräften, gravimetrischen und elektrostatischen Kräften, welche durch die langsame Entnetzung der kolloidalen Suspension vom Substrat auf die Partikel wirken. Zudem zeigt sich, dass die maximale Partikelanzahl, die in jedem Loch untergebracht werden kann, und die strukturelle Partikelanordnung abhängig von dem Verhältnis Partikelgröße zu der Dimension der Lochschablone sind.<sup>80</sup> Die erhaltenen Aggregate wurden aus makroskopischen Polystyrol- oder Silica-Partikeln durch die Verwendung von Templaten mit unterschiedlichen Geometrien hergestellt, um so eine reiche Auswahl an polygonalen und polyedrischen Aggregaten zu erhalten. Für den Aufbau polyedrischer Aggregate ist ein zusätzlicher Faktor entscheidend: die Tiefe der Template bzw. ihrer Löcher. Nur bei einer spezifischen Tiefe, bezogen auf den Partikeldurchmesser, können mehrschichtige Strukturen erhalten werden, wie quadratisch pyramidale Cluster.<sup>81</sup> Die sich in den Löchern befindenden Mikro-Cluster werden durch vorsichtiges Erhitzen bis kurz über die Glasübergangstemperatur des jeweiligen Ma-

terials zusammen gesintert. Die Loslösung der „verschweißten“ Aggregate von den Substraten gelingt durch eine Auflösung der Template und eine anschließende Ultraschallbehandlung.



**Abb. 7** Schematische Darstellung des Verfahrensablaufes zur Herstellung zwei- bzw. dreidimensionaler Cluster unter Zuhilfenahme zweidimensionaler, physikalisch strukturierter Template (A): Quadratisch-planare Cluster werden gezeigt, um das Konzept zu verdeutlichen (B). Die Flussrichtung der Suspension ist durch einen Pfeil gekennzeichnet.

Komplexere Aggregate können mit Partikeln erhalten werden, welche sich in Größe und Zusammensetzung unterscheiden.<sup>80</sup> Dazu wird, wie eben beschrieben, zunächst eine Sorte von Bausteinen in entsprechend tiefe Löcher fixiert und in einem zweiten Schritt das Verfahren mit einer anderen Sorte wiederholt. Auf diese Art und Weise können zwei Sorten von Partikeln in dasselbe Loch eingeführt werden.

Das Besondere an den beiden Techniken, der chemischen und der physikalischen Strukturierung von Substraten ist, dass über den Einsatz zweidimensionaler Schablonen zur Assemblierung von Partikeln Konfigurationen erhalten werden können, die mit anderen Methoden schwierig bzw. gar nicht zugänglich sind. Ein wesentlicher Nachteil dieser Verfahren ist allerdings die signifikant niedrige Ausbeute an Aggregaten. Sie beruht darauf, dass bei der Herstellung der limitierende Faktor die Anzahl der zweidimensionalen Template ist, und somit nicht ausreichend große Mengen an Material zum Aufbau neuer Materialien erhalten werden.

#### **II.1.4 3D-Techniken zur Herstellung definierter Cluster**

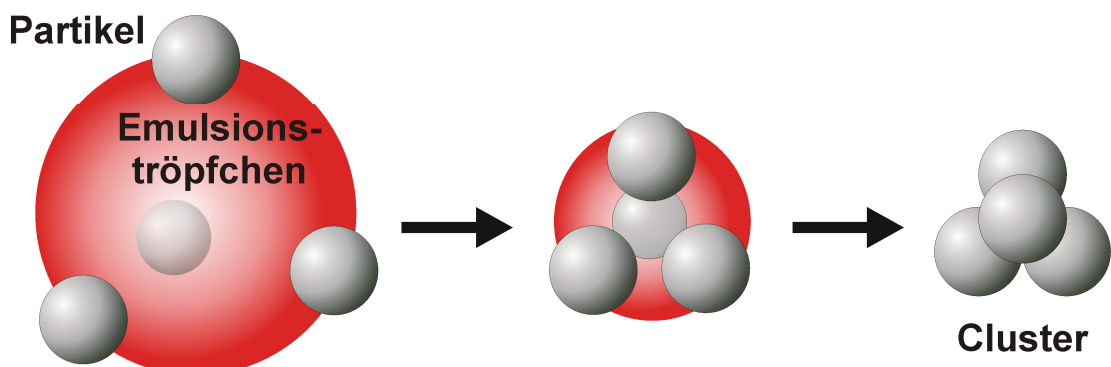
Methoden zur Assemblierung von Partikeln in anisotrope, kompakte Strukturen sind von großem technologischem Interesse. Wie bereits in Kapitel II.1 erwähnt, sind solche Aggregate vielversprechend für den Aufbau neuer, innovativer Materialien. Die in diesem Kapitel aufgezeigten Strategien zur Herstellung definierter

Cluster stützen sich auf dreidimensionale Template, wie etwa Emulsionströpfchen, und sind in der Lage, größere Mengen an Clustern zur Verfügung zu stellen.

Bereits 1969 gelang es Stöber *et al.* in einer richtungsweisenden Arbeit zu zeigen, dass aerosole Flüssigkeitströpfchen als Template für die Organisation von Latexpartikeln in polygonale und polyedrische Aggregate verschiedener Größe und Form dienen können.<sup>84</sup> Hierfür wird eine konzentrierte, flüssige Suspension mikrometergroßer Silica-Partikel zerstäubt. Beim Verdunsten der flüssigen Phase kommt es zur Bildung fester Aggregate, welche an den Wänden einer zylindrischen Konifuge aufgefangen und gleichzeitig fraktioniert werden.<sup>84</sup> Es konnte nachgewiesen werden, dass die jeweiligen Ablagerungsringe an den Wänden der Konifuge aus Aggregaten mit gleicher Anzahl an Latexpartikeln bestehen.

In einem ähnlichen Verfahren gelang Pine und Mitarbeitern die Herstellung mikroskopischer Polystyrol-Cluster mit komplexen Geometrien durch eine räumliche Beschränkung der Clusterbausteine auf Emulsionströpfchen (Abb.8).<sup>32,85</sup> Zur Herstellung dieser komplexen Strukturen wurde auf die Methode zur Entfernung von Flüssigkeit aus Emulsionströpfchen zurückgegriffen, welche ursprünglich von Velvev und Nagayama entwickelt wurde.<sup>86</sup>

Die Clusterherstellung gliedert sich grob in zwei Schritte: i) die Erzeugung der Emulsion und ii) die eigentliche Clusterbildung. Die Packung der Mikropartikel erfolgt ausgehend von einer Öl-in-Wasser-Emulsion, welche aus kleinen Öltröpfchen mit Durchmessern in einem Bereich von 1 - 10  $\mu\text{m}$  besteht. Die Partikel sind an der Öl-Wasser-Grenzfläche der Emulsion gebunden. Emulsionen, welche durch feste Partikel stabilisiert werden, werden häufig als Pickering-Emulsionen bezeichnet.<sup>87</sup> Die Adsorption der Partikel an deren Grenzfläche resultiert in einer Erniedrigung der Freien Energie, die wiederum mit dem Quadrat des Partikelradius skaliert.<sup>88</sup>



**Abb. 8** Schematische Darstellung des Verfahrens zur Herstellung von Clustern unter Verwendung von Emulsionströpfchen als ein dreidimensionales Templat. Die Adsorption der Partikel auf den Emulsionströpfchen und die anschließende kontrollierte Entfernung der dispergierten Phase führt zur Bildung definierter Cluster.



Durch sukzessives Entfernen des organischen Lösungsmittels vom System wird der Clusterbildungsprozess initiiert und es kommt zu einer kontrollierten Zusammenlagerung der Partikel zu kompakten Aggregaten finiter Größe (Abb. 8). Während des Verdampfens der Ölphase werden Kapillarkräfte erzeugt, die zu einer Agglomeration der Partikel innerhalb des Öltröpfchens und schließlich zur Ausbildung einer definierten Konfiguration der Partikel führen. Ihre endgültige Konfiguration behalten die Cluster auf Grund interpartikulärer Van-der-Waals-Kräfte. Jeder Cluster resultiert dabei genau aus einem einzelnen Tröpfchen, welches mit  $N$  Partikeln beladen war. Jedoch variiert die Partikelanzahl von Cluster zu Cluster auf Grund der uneinheitlichen Größe der Ausgangströpfchen und führt dazu, dass die Strukturen der erhaltenen Cluster von Dubletts ( $N = 2$ ), Triplets ( $N = 3$ ), Tetraedern ( $N = 4$ ) über Oktaeder ( $N = 6$ ) bis hin zu exotischen Strukturen reichen.

Aus einer theoretischen Modellierung von Lauga *et al.* ergab sich, dass die Selektion einer einzelnen Packung nahezu ausschließlich auf die geometrische Beschränkung während der Verdampfung zurückzuführen ist.<sup>89</sup>

Bislang sind nur wenige Arbeiten bekannt, die bei der Herstellung solch definierter Aggregate von monodispersen Emulsionströpfchen ausgehen. Bei diesen Verfahren werden die Tröpfchen nicht wie sonst mit einem Homogenisator erzeugt, sondern es wird ein Tröpfchen nach dem anderen mit einer Mikropipette<sup>29</sup> oder mit einer mikrofluidischen Vorrichtung erzeugt.<sup>90,91</sup> Dabei entstehen jedoch Tröpfchen im Bereich von 100  $\mu\text{m}$ . Mit diesem Ansatz lassen sich daher photonische Suprakugeln herstellen, welche aus einer Vielzahl von Einzelpartikeln bestehen.<sup>29</sup>

Um hingegen eine eng verteilte Pickering-Emulsion und eine entsprechend hohe Ausbeute an Aggregaten aus wenigen Bausteinen zu bekommen, wurde von Zerrouki *et al.* die Art und Weise der Emulgierung verbessert. Die Herstellung der monodispersen Emulsion erfolgt hier durch die Scherung einer polydispersen Ausgangsemulsion in einer Couette-Apparatur.<sup>92</sup> Auf Grund der Modifikation des Verfahrens können größere Mengen kleinerer Cluster von  $N = 2$  bis  $N = 5$  erhalten werden.<sup>92</sup>

Alternativ zu Öl-in-Wasser-Emulsionen können auch Wasser-in-Öl-Emulsionen verwendet werden.<sup>93</sup> Zudem konnte gezeigt werden, dass zur Herstellung von Clustern bzw. von binären Clustern (siehe Kapitel II.2) nicht allein auf die von Pine verwendeten Polystyrol-Partikel, sondern auch auf andere Bausteine, wie Silica-, Polymethylmethacrylat- und Titan-Partikel zurückgegriffen werden kann.<sup>93-99</sup>

In der Gruppe von Yang wurden Polymer-Cluster mit definierten Koordinationsstellen unter Verwendung eines photopolymerisierbaren Öls als dispergierte Phase hergestellt.<sup>100</sup> Hierbei konnte durch UV-Strahlung bei der Emulgierung erreicht werden, dass die Cluster die Konfiguration zum Zeitpunkt der Bestrahlung aufweisen. Zusätzlich gelang durch eine systematische Einstellung des Quellungsgrads

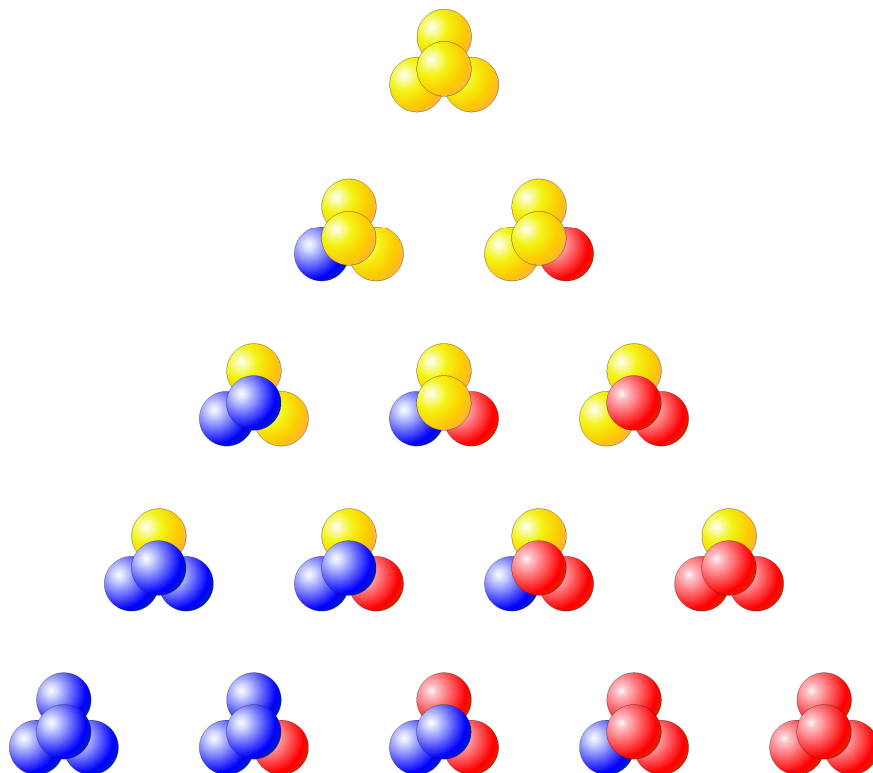


der Polymerbausteine durch das UV-vernetzbare Monomer eine gezielte Modifikation der Clusterstrukturen.<sup>100</sup>

Die Cluster, welche mit den hier vorgestellten Verfahren erhalten werden, könnten sich auf Grund ihrer komplexen Form durchaus zum Aufbau neuer Materialien wie photonischer Kristalle eignen. Jedoch gibt es zum jetzigen Zeitpunkt unter diesen Verfahren noch keine Möglichkeit, gezielt Cluster einer bestimmten Konfiguration zu erhalten. Zudem sind die Eigenschaften der zur Clusterherstellung eingesetzten Partikel eng limitiert. Auch stellt die Stabilität eine wesentliche Problematik der Cluster dar. Nahezu alle bisher beschriebenen Aggregate wurden aus Bausteinen im Mikrometerbereich aufgebaut und unterliegen somit unweigerlich der Sedimentation.

## II.2 Hybridcluster

Im Hinblick auf innovative Anwendungen, welche komplexe Materialien mit besonderer Symmetrie und Funktionalität erfordern, sind gerade Hybridcluster von großem Interesse.



**Abb. 9** Hybridcluster: Durch gezielte Kombination sphärischer Bausteine unterschiedlicher Eigenschaften sollen mesostrukturierte Systeme erhalten werden, welche die Eigenschaften der Ausgangsbausteine miteinander vereinigen.

Durch die Kombination von Partikeln mit unterschiedlichen Eigenschaften können gezielt neue Eigenschaften in den Cluster gespeichert werden (Abb. 9), um so Bausteine für die Mesotechnologie zur Verfügung zu stellen, welche komplexe, neue Strukturen und Funktionalitäten aufweisen.<sup>19,101,102</sup> Eine präzise Kontrolle über den Bildungsprozess solcher Hybridcluster würde eine Vielzahl unterschiedlichster, anisotroper Partikel liefern.<sup>21</sup> Die anisotrope und somit komplexe Beschaffenheit der Hybride würde sich wiederum anbieten, um dieselben als Bausteine zum Aufbau multifunktionaler maßgeschneiderter Materialien einzusetzen.<sup>21</sup>

Janus-Partikel sind die bekanntesten und am besten erforschten Partikel mit dualer Komplexität.<sup>65,103</sup> Sie bestehen aus zwei chemisch unterschiedlichen Hälften und weisen je nach Oberflächenchemie einen ausgeprägten amphiphilen Charakter auf. Durch die Kompartimentierung ist es möglich, in ihnen unterschiedliche Eigenschaften und Funktionalitäten zu vereinen.

Bei der Kombination verschiedener Partikel zu Hybridclustern höherer Komplexität gibt es nur eine vergleichsweise geringe Anzahl an Herstellungsverfahren. Bis dato beschränkt sich die Herstellung von Clustern auf wenige Arten von Bausteinen, wie Polystyrol-, Polymethylmethacrylat-, Silica- und Titan-Partikel.<sup>94</sup> Zudem wurde keine gezielte Oberflächenfunktionalisierung betrieben. Nach dem derzeitigen Stand der Forschung zur Herstellung von Hybridclustern ist man also entweder auf eine limitierte Zahl einfacher Bausteine beschränkt oder man muss viel Arbeit in die Synthese von geeigneten Bausteinen stecken, die spezielle Oberflächeneigenschaften besitzen. Als Folge daraus ergibt sich, dass die Bildung von Hybridclustern wenig untersucht ist und noch viel Potential für weitere Forschung auf diesem Gebiet bietet.

Mit der Methode von Pine (siehe Kapitel II.1.4) gibt es erste Arbeiten zu homogenen binären Clustern, d.h. zu Clustern, welche aus Bausteinen aufgebaut sind, die sich nur in der Größe unterscheiden,<sup>104</sup> sowie zu heterogenen binären Clustern, welche aus zwei Sorten von Partikeln bestehen.<sup>95,105</sup> Letztere sind von besonderem Interesse, da sie in einem Cluster duale Komplexität vereinen. Bisher sind aber nur binäre Cluster aus Polystyrol-, Silica-, Titan- und Gold-Partikeln bekannt.<sup>105</sup>

Damit Hybridcluster als „kolloidale Moleküle“ oder „*Patchy Particles*“ innovative Anwendungen innerhalb der Mesotechnologie finden können, bedarf es jedoch Bausteinen mit vielversprechenden Eigenschaften.<sup>22,101,106,107</sup> Hier wären Teilchen mit ferroelektrischen oder superparamagnetischen Eigenschaften sowie Partikel mit interessanten optischen und katalytischen Eigenschaften denkbar. Darüber hinaus ist es besonders wichtig, die damit verbundene höhere Komplexität der resultierenden Cluster zu verstehen, um so strukturelle Vorhersagen und damit gezielt Hybridcluster gewünschter Zusammensetzung und Konfiguration zu erhalten.

## II.3 Aufgabenstellung der Dissertation

Ziel der vorliegenden Dissertation ist der Aufbau neuartiger, suprakolloidaler Strukturen finiter Größe. Dies soll durch eine Templat-gestützte Assemblierung unterschiedlicher Teilchen, wie Polymerpartikeln und anorganischen Nanopartikeln, realisiert werden. Bei der Herstellung derartiger Designer-Kolloide spielt die exakte Kontrolle über Größe, Gestalt und Zusammensetzung in Bezug auf mögliche Anwendungen im Bereich der Mesotechnologie eine wichtige Rolle.

Ein mögliches Verfahren zur Herstellung basiert auf der Agglomeration von Teilchen, die in einer Emulsion dispergiert sind. Diese adsorbieren an der Oberfläche der Emulsionströpfchen und koagulieren in wohldefinierter Form beim Verdampfen der dispergierten Phase. Diese Technik fand bereits für die Assemblierung von mikrometergroßen Partikeln Einsatz.<sup>32</sup>

Ein wesentliches Problem der bisherigen Systeme stellt die Sedimentation dar, welcher Aggregate mit Abmessungen im Mikrometerbereich unweigerlich unterliegen. Diese Problematik soll in der vorliegenden Arbeit gelöst werden, indem Aggregate im kolloidalen Bereich aufgebaut werden. Aggregate dieser Größe werden durch die Brownsche Teilchenbewegung stabilisiert, welche eine Sedimentation der Aggregate verhindert. Um dieses Ziel zu erreichen, ist es wichtig, dass die Abmessungen der elementaren Bausteine zum Aufbau von suprakolloidalen Strukturen deutlich kleiner als 200 nm sind. Zudem muss die Größe der Emulsionströpfchen, die als Template für die Bausteine dienen sollen, auf die Größe der Bausteine abgestimmt werden. Da die Verteilung der Partikel auf die Tröpfchen statistisch ist, ist es wichtig, die Größenverteilung der Tröpfchen zu kontrollieren, um die Zahl der resultierenden Morphologien so gering wie möglich zu halten und somit eine größere Menge an Aggregaten einer bestimmten Spezies zu erhalten. Voraussetzung für mögliche Anwendungen der suprakolloidalen Strukturen als mesoskopische Bausteine mit besonderer Symmetrie ist eine Auftrennung der Suspension entsprechend der Zahl der Konstituenten in einheitliche Fraktionen.

Zudem sollen folgende Fragen beantwortet werden:

- Welche Konfigurationen können erhalten werden?
- Wie ist die Anordnung der Bausteine innerhalb der Aggregate?
- Wie groß ist der Anteil bestimmter Spezies in der Suspension?
- Wie kann die Ausbeute optimiert werden?

Die Beantwortung dieser Fragen im Rahmen der vorliegenden Arbeit liefert einen entscheidenden Schritt hin zur notwendigen Kontrolle der Morphologie supra-kolloidaler Strukturen und trägt dazu bei, diesen Perspektiven für innovative Anwendungen innerhalb einer zukünftigen Mesotechnologie zu eröffnen.

## II.4 Referenzen

1. Kim, S.-H.; Lim, J.-M.; Lee, S.-K.; Heo, C.-J.; Yang, S.-M. *Soft Matter* **2010**, 6, 1092.
2. Ge, J.; Yin, Y. *Angew. Chem.* **2011**, 123, 1530.
3. Li, F.; Josephson, D. P.; Stein, A. *Angew. Chem.* **2011**, 123, 378.
4. Pieranski, P. *Contemp. Phys.* **1983**, 24, 25.
5. Xia, Y.; Gates, B.; Yin, Y.; Lu, Y. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 693.
6. Zeng, F.; Wu, S.; Tang, T.; Sun, Z.; Wang, C.; Liu, X.; Tong, Z. *Colloid. Polym. Sci.* **2004**, 282, 651.
7. Lange, B.; Metz, N.; Tahir, M. N.; Fleischhaker, F.; Theato, P.; Schröder, H.-C.; Müller, W. E. G.; Tremel, W.; Zentel, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1987.
8. Velez, O. D.; Lenhoff, A. M. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, 5, 56.
9. Chen, Q.; Bae, C.; Granick, S. *Nature* **2011**, 469, 381.
10. Velikov, K. P.; Christova, C. G.; Dullens, R. P. A.; van Blaaderen, A. *Science* **2002**, 296, 106.
11. Hynninen, A.-P.; Christova, C. G.; van Roij, R.; van Blaaderen, A.; Dijkstra, M. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 138308-1.
12. Leunissen, M. E.; Christova, C. G.; Hynninen, A.-P.; Royall, C. P.; Campbell, A. I.; Imhof, A.; Dijkstra, M.; van Roij, R.; van Blaaderen, A. *Nature* **2005**, 437, 235.
13. Hellweg, T. *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6908.
14. Hynninen, A.-P.; Thijssen, J. H. J.; Vermolen, E. C. M.; Dijkstra, M.; van Blaaderen, A. *Nat. Mater.* **2007**, 6, 202.
15. Yan, F.; Goedel, W. A. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 911.
16. Thomas, A.; Goettmann, F.; Antonietti, M. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 738.
17. Stein, A.; Li, F.; Denny, N. R. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 649.
18. Song, J. H.; Kretzschmar, I. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1, 1747.
19. Yang, S.-M.; Kim, S.-H.; Lim, J.-M.; Yi, G.-R. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2177.

20. Edwards, E. W.; Wang, D.; Möhwald, H. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 439.
21. Sacanna, S.; Pine, D. J. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011**, *16*, 96.
22. van Blaaderen, A. *Nature* **2006**, *439*, 545.
23. Dinsmore, A. D.; Hsu, M. F.; Nikolaides, M. G.; Marquez, M.; Bausch, A. R.; Weitz, D. A. *Science* **2002**, *298*, 1006.
24. Jiang, S.; Granick, S. *Langmuir* **2008**, *24*, 2438.
25. Studart, A. R.; Gonzenbach, U. T.; Akartuna, I.; Tervoort, E.; Gauckler, L. J. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3283.
26. Ashby, N. P.; Binks, B. P.; Paunov, V. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4223.
27. Colver, P. J.; Chen, T.; Bon, S. A. F. *Macromol. Symp.* **2006**, *245-246*, 34.
28. Parthibarajan, R.; Reichel, C. R.; Gowrishankar, N. L.; Pranitha, D. *Int. J. Pharm. Bio. Sci.* **2011**, *1*, 183.
29. Kim, S.-H.; Lee, S. Y.; Yi, G.-R.; Pine, D. J.; Yang, S.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10897.
30. Moon, J. H.; Yi, G.-R.; Yang, S.-M.; Pine, D. J.; Park, S. B. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 605.
31. Yi, G.-R.; Jeon, S.-J.; Thorsen, T.; Manoharan, V. N.; Quake, S. R.; Pine, D. J.; Yang, S.-M. *Synthetic Metals* **2003**, *139*, 803.
32. Manoharan, V. N.; Elsesser, M. T.; Pine, D. J. *Science* **2003**, *301*, 483.
33. Duguet, E.; Désert, A.; Perro, A.; Ravaine, S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 941.
34. van Blaaderen, A. *Science* **2003**, *301*, 470.
35. Pawar, A. B.; Kretzschmar, I. *Macromol. Rapid. Commun.* **2010**, *31*, 150.
36. Ho, K. M.; Chan, C. T.; Soukoulis, C. M. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 3152.
37. Engheta, N. *Science* **2007**, *317*, 1698.
38. Xu, S. H.; Xiong, Z. H.; Gu, L. L.; Liu, Y.; Ding, X. M.; Zi, J.; Hou, X. Y. *Solid State Comm.* **2003**, *126*, 125.
39. Jim, K. L.; Wang, D. Y.; Leung, C. W.; Choy, C. L.; Chan, H. L. W. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 083107-1.
40. Labbani, A.; Saoudi, R.; Benghalia, A. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **2009**, *11*, 085103-1.
41. Rosenberg, A.; Tonucci, R. J.; Lin, H. B.; Campillo, A. J. *Optics & Photonics News* **1997**, *8*, 36.
42. Campbell, M.; Sharp, D. N.; Harrison, M. T.; Denning, R. G.; Truberfield, A. J. *Nature* **2000**, *404*, 53.

43. Shoji, S.; Kawata, S. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2668.
44. Perro, A.; Nguyen, D.; Ravaine, S.; Bourgeat-Lami, E.; Lambert, O.; Teveau, J.-C.; Duguet, E. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 4225.
45. Perro, A.; Reculosa, S.; Bourgeat-Lami, E.; Duguet, E.; Ravaine, E. *Colloids. Surf. A* **2006**, 248-285, 78.
46. Reculosa, S.; Poncet-Legrand, C.; Perro, A.; Duguet, E.; Bourgeat-Lami, E.; Mingotaud, C.; Ravaine, S. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3338.
47. Perro, A.; Duguet, E.; Lambert, O.; Taveau, J.-C.; Bourgeat-Lami, E.; Ravaine, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 361.
48. Bourgeat-Lami, E.; Herrera, N. N.; Putaux, J.-L.; Perro, A.; Reculosa, S.; Ravaine, S.; Duguet, E. *Macromol. Symp.* **2007**, 248, 213.
49. Bourgeat-Lami, E.; Herrera, N. N.; Putaux, J.-P.; Reculosa, S.; Perro, A.; Ravaine, S.; Mingotaud, C.; Duguet, E. *Macromol. Symp.* **2005**, 229, 32.
50. Reculosa, S.; Mingotaud, C.; Bourgeat-Lami, E.; Duguet, E.; Ravaine, S. *Nano Lett.* **2004**, 4, 1677.
51. Taveau, J.-C.; Nguyen, D.; Perro, A.; Ravaine, S.; Duguet, E.; Lambert, O. *Soft Matter* **2008**, 4, 311.
52. Perro, A.; Manoharan, V. N. *Langmuir* **2010**, 26, 18669.
53. Nguyen, D.; Ravaine, S.; Bourgeat-Lami, E.; Duguet, E. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 9392.
54. Sheu, H. R.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1990**, 28, 629.
55. Kim, J.-W.; Larsen, R. J.; Weitz, D. A. *Adv. Mater* **2007**, 19, 2005.
56. Kim, J.-W.; Larsen, R. J.; Weitz, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14374.
57. Park, J. G.; Forster, J. D.; Dufresne, E. R. *Langmuir* **2009**, 25, 8903.
58. Kraft, D. J.; Groenewold, J.; Kegel, W. K. *Soft Matter* **2009**, 5, 3823.
59. Kraft, D. J.; Vlug, W. S.; van Kats, C. M.; van Blaaderen, A.; Imhof, A.; Kegel, W. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1182.
60. Kraft, D. J.; Groenewold, J.; Kegel, W. K. *Soft Matter* **2009**, 5, 3823.
61. Jiang, S.; Chen, Q.; Tripathy, M.; Luijten, E.; Schweizer, K. S.; Granick, S. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 1060.
62. Israelachvili, J. N. *Intermolecular and surface forces*; Academic Press: Boston, 1992.
63. Johnson, P. M.; van Kats, C. M.; van Blaaderen *Langmuir* **2005**, 21, 11510.
64. Perro, A.; Reculosa, S.; Ravaine, S.; Bourgeat-Lami, E.; Duguet, E. *J. Chem. Mater.* **2005**, 15, 3745.

65. Walther, A.; Müller, A. H. E. *Soft Matter* **2008**, *4*, 663.
66. Hong, L.; Cacciuto, A.; Luijten, E.; Granick, S. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2510.
67. Hong, L.; Cacciuto, A.; Luijten, E.; Granick, S. *Langmuir* **2008**, *24*, 621.
68. Meng, G.; Arkus, N.; Brenner, M. P.; Manoharan, V. N. *Science* **2010**, *327*, 560.
69. Asakura, S.; Oosama, S. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1255.
70. Bechinger, C.; von Grünberg, H.-H.; Leiderer, P. *Phys. Blätter* **1999**, *55*, 53.
71. Xia, Y.; Rogers, J. A.; Kateri, E. P.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1823.
72. Koo, H. Y.; Yi, D. K.; Yoo, S. J.; Kim, D. Y. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 274.
73. Aizenberg, J.; Braun, P. V.; Wiltzius, P. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 2997.
74. Lee, I.; Zheng, H.; Rubner, M. F.; Hammond, P. T. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 572.
75. Schnall-Levin, M.; Lauga, E.; Brenner, M. P. *Langmuir* **2006**, *22*, 4547.
76. Masuda, Y.; Itoh, T.; Koumoto, K. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 841.
77. van Blaaderen, A.; Ruel, R.; Wiltzius, P. *Nature* **1997**, *13*, 1856.
78. Xia, Y. N.; Rogers, J. A.; Paul, K. E.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1823.
79. Hoogenboom, J. P.; Retif, C.; de Bres, E.; de Boer, M. V.; Langen-Suurling, A. K.; Romijn, J.; van Blaaderen, A. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 205.
80. Yin, Y.; Lu, Y.; Gates, B.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8718.
81. Xia, Y.; Yin, Y. D.; Lu, Y.; McLellan, J. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 907.
82. Yin, Y. D.; Xia, Y. N. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 267.
83. Yin, Y. D.; Lu, Y.; Xia, Y. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 771.
84. Stöber, W.; Berner, A.; Blaschke, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *29*, 710.
85. Manoharan, V. N.; Pine, D. J. *MRS Bull* **2004**, 91.
86. Velez, O. D.; Furusawa, K.; Nagayama, K. *Langmuir* **1996**, *12*, 2385.
87. Binks, B. P.; Kirkland, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3727.
88. Pieranski, P. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 569.
89. Lauga, E.; Brenner, M. P. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 238301.
90. Yi, G.-R.; Thorsen, T.; Manoharan, V. N.; Hwang, M. J.; Jeon, S. J.; Pine, D. J.; Quake, S. R.; Yang, S.-M. *Adv. Mater* **2003**, *15*, 1300.
91. Malloggi, F.; Pannacci, N.; Attia, R.; Monti, F.; Mary, P.; Willaime, H.; Tabeling, P.; Cabane, B.; Poncet, P. *Langmuir* **2010**, *26*, 2369.
92. Zerrouki, D.; Rotenberg, B.; Abramson, S.; Baudry, J.; Goubault, C.; Leal-Calderon, F.; Pine, D. J.; Bibette, J. *Langmuir* **2006**, *22*, 57.

93. Cho, Y.-S.; Yi, G.-R.; Kim, S.-H.; Pine, D. J.; Yang, S.-M. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5006.
94. Yi, G.-R.; Thorsen, T.; Manoharan, V. N.; Michel, E.; Elsesser, M. T.; Yang, S. M.; Pine, D. J. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1204.
95. Cho, Y.-S.; Yi, G.-R.; Kim, S.-H.; Joen, S.-J.; Elsesser, M. T.; Yu, H. K.; Yang, S.-M.; Pine, D. J. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3183.
96. Cho, Y.-S.; Yi, G.-R.; Lim, J.-M.; Kim, S.-H.; Manoharan, V. N.; Pine, D. J.; Yang, S.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15968.
97. Zerrouki, D.; Braudry, J.; Pine, D. J.; Chaikin, P.; Bibette, J. *Nature* **2008**, *455*, 380.
98. Yu, H. K.; Yi, G.-R.; Kang, J.-H.; Cho, Y.-S.; Manoharan, V. N.; Pine, D. J.; Yang, S.-M. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2704.
99. Elsesser, M. T.; Hollingworth, A. D.; Edmond, K. V.; Pine, D. J. *Langmuir* **2011**, *27*, 917.
100. Kim, S.-H.; Yi, G.-R.; Kim, K.-H.; Yang, S.-M. *Langmuir* **2008**, *24*, 2365.
101. Glotzer, S. C.; Solomon, M. J. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 557.
102. Mao, Z.; Xu, H.; Wang, D. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1053.
103. Wurm, F.; Kilbinger, A. F. M. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8564.
104. Cho, Y.-S.; Yi, G.-R.; Lim, J.-M.; Kim, S.-H.; Manoharan, V. N.; Pine, D. J.; Yang, S.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15968.
105. Cho, Y.-S.; Yi, G.-R.; Kim, S.-H.; Elsesser, M. T.; Breed, D. R.; Yang, S.-M. *J. Coll. Interface Sci.* **2008**, *318*, 124.
106. Glotzer, S. C.; Zhang, Z. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1407.
107. Glotzer, S. C. *Science*, **2004**, *306*, 419.





## Darstellung der zentralen Ergebnisse

Die vorliegende Dissertation enthält vier Veröffentlichungen, die in den Kapiteln III.1 bis III.4 zusammengefasst sind und in vollständiger Form in den Kapiteln V bis VIII präsentiert werden.

Die Hauptzielsetzung dieser Arbeit war die Herstellung stabiler kolloidaler Cluster mit dem Fokus, erstmalig Cluster mit Größenordnungen unter 300 nm zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden Modellpartikel zum Aufbau der Cluster synthetisiert und die etablierte Methode der Clusterherstellung durch den Einsatz von Ultraschall modifiziert. Die erhaltenen Cluster wurden mittels Zentrifugation in einem Dichtegradienten aufgetrennt und deren Konfigurationen durch den Einsatz von Feldemissionsrasterelektronenmikroskopie FEREM verifiziert. (Kapitel III.1 und V)

Weiterhin war es ein zentrales Anliegen dieser Arbeit, die Clusterbildung und die entstandenen Morphologien zu verstehen und hohe experimentelle Ausbeuten zu erlangen. Zum Erreichen dieser Ziele war die Einstellung spezifischer Prozessparameter von Bedeutung. Um die jeweilige Optimierung nachvollziehen zu können sowie Auskunft über Form und Häufigkeit der Cluster zu erhalten, fand die Scheibenzentrifuge Einsatz. (Kapitel III.2 und VI)

Eine weitere Thematik dieser Dissertation war die Erhöhung der Komplexität, ausgehend von kolloidalen Polystyrol-Clustern hin zu Heteroaggregaten, was in der Literatur bisher kaum untersucht wurde. Hierfür wurde in der vorliegenden Arbeit eine Adsorptionsstrategie entwickelt, bei der entgegengesetzt geladene Nanopartikel auf robuste kolloidale Cluster abgeschieden werden. Mit Hilfe von thermogravimetrischen und elektrophoretischen Untersuchungen gelang es, ein tiefe-

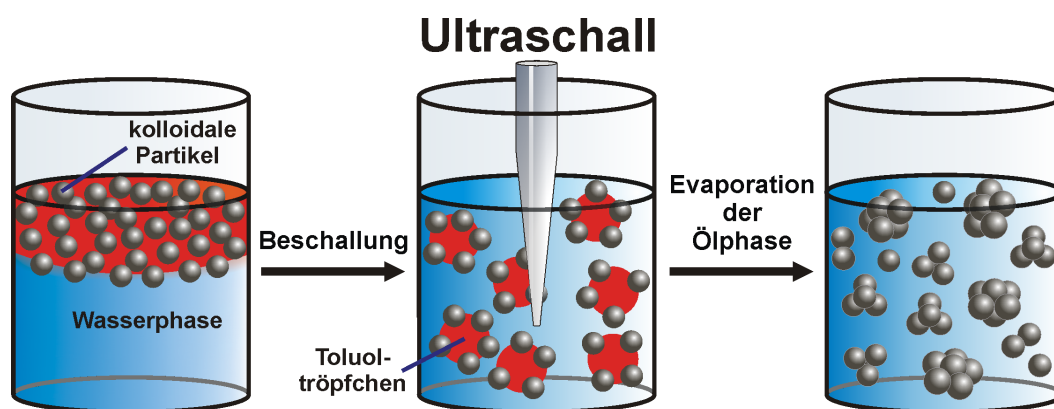
res Verständnis für den Adsorptionsprozess zu erzielen. Unterstützend dazu wurde die Thermodynamik der Adsorption mittels Isothermer Titrationskalorimetrie (ITK) untersucht. (Kapitel III.3 und VII)

Im letzten Kapitel dieser Arbeit wurden die Erkenntnisse aus den vorangegangenen Teilabschnitten genutzt, um ein Konzept für die Herstellung poröser Kapseln mit komplexer Gestalt, aufgebaut aus einer Monolage von Nanopartikeln, aufzuzeigen. Zum Nachweis dieser Hohlstrukturen wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Zudem wurde die Studie begleitet und unterstützt von theoretischer Modellierung. Hierbei wurde die Bildung der Kapseln und deren Stabilität mit experimentellen Ergebnissen verglichen. (Kapitel III.4 und VIII)

### III.1 Anordnung kolloidaler Partikel zu definierten Aggregaten höherer Hierarchie

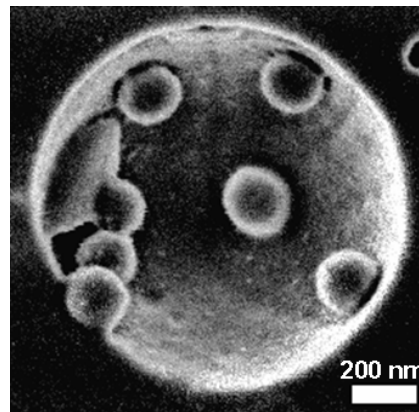
Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung definierter, kolloidaler Aggregate endlicher Größe, welche aus Bausteinen mit Dimensionen von annähernd 100 nm bestehen.

Ein Problem der bisherigen Systeme stellt die Sedimentation dar, welcher Aggregate im Mikrometerbereich unweigerlich unterliegen.<sup>1,2</sup> Durch Modifizierung des in Kapitel II.1.3 beschriebenen Verfahrens von Pine und Mitarbeitern gelang es zum ersten Mal,<sup>1</sup> gezielt kleinere Cluster mit Größenordnungen von unter 300 nm herzustellen (Abb1). Cluster dieser Dimension werden durch die Brownsche Teilchenbewegung stabilisiert, die der Sedimentation der Cluster entgegenwirkt.



**Abb. 1** Herstellung von kolloidalen Clustern ausgehend von einer unter Ultraschall erzeugten Öl-in-Wasser-Emulsion: Zunächst wurden in Toluol dispergierte vernetzte Polystyrol-Partikel zu einer wässrigen Emulgatorlösung gegeben. Anschließend wurden die zwei Phasen unter Ultraschall in eng verteilte Öltröpfchen mit einem Durchmesser kleiner als 2  $\mu\text{m}$  überführt. Durch das Verdampfen der Ölphase wird eine Zusammenlagerung der Partikel an der Grenzfläche zu Clustern wohldefinierter Konfigurationen erreicht.

Um in der vorliegenden Arbeit nun Cluster mit Durchmessern von unter 300 nm zu erhalten, mussten dafür eigens definierte monodisperse Bausteine mit einem geeigneten Durchmesser hergestellt werden. Zu diesem Zweck wurden in einer klassischen Emulsionspolymerisation vernetzte, kationische Polystyrolkugeln von 154 nm synthetisiert. Die Packung dieser kolloidalen Bausteine zu Clustern erfolgte, wie bereits in der Literatur erwähnt, indem diese zunächst an der Oberfläche von Emulsionströpfchen adsorbiert wurden (Pickering-Effekt, Abb. 2).<sup>3</sup> Durch kontrolliertes Entfernen der dispergierten Phase wurden die Teilchen zu Aggregaten finiter Größe gepackt.<sup>4</sup>



**Abb. 2** Momentaufnahme von kolloidalen Partikeln, welche an der Oberfläche eines Emulsionströpfchens gebunden vorliegen: Das Bild wurde mit einem Tieftemperatur-FEREM aufgenommen und zeigt eine mittels Ultraschall hergestellte Toluol-in-Wasser-Emulsion, welche durch vernetzte Polystyrol-Partikel stabilisiert ist.

Des Weiteren musste die Größe der Öltröpfchen entsprechend der der Partikel-Bausteine ausgerichtet und in diesem Zusammenhang auch darauf geachtet werden, dass die Tröpfchen eine geringe Dispersität in der Größe aufweisen, um eine begrenzte Anzahl an Spezies von Clustern zu erhalten. Die Kontrolle über die Größe und die Dispersität der Öltröpfchen wurde durch den Einsatz von Ultraschall bei der Emulgierung erreicht.

Zur Herstellung der Öl-in-Wasser-Emulsion wurde eine wässrige Emulgatorlösung mit einer Suspension aus den Partikel-Bausteinen in Toluol überlagert. Im nächsten Schritt folgte eine Ultraschallbehandlung der zwei Phasen durch das Eintauchen einer kegelförmigen Sonotrode an die Phasengrenzfläche, was eine effiziente Durchmischung und somit das Entstehen einer stabilen Emulsion gewährleistete (Abb. 1).

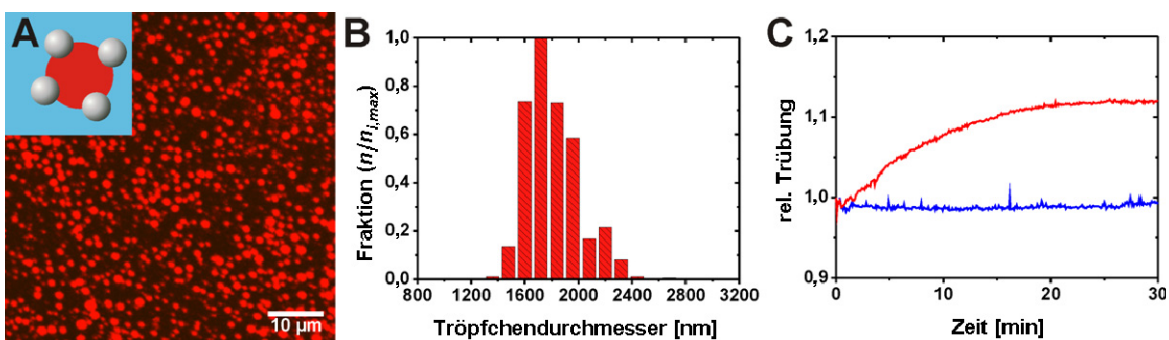
In der Literatur werden verschiedene Mechanismen als mögliche Ursachen der Tröpfchenzerkleinerung im Schallfeld diskutiert.<sup>5</sup> Eine Vielzahl experimenteller Ergebnisse deutet jedoch darauf hin, dass dem Auftreten von Kavitationen beim

Emulgieren mit Ultraschall die größte Bedeutung zukommt. Bei Herstellung der Emulsion mittels Ultraschall verursacht dieser das Entstehen und spontane Kollabieren dampf- und gasgefüllter Hohlräume. Dies wiederum führt in der Umgebung der Tröpfchen zu Stoßwellen mit intensiven Druckspitzen, welche die Tröpfchen in kleinere zerreißen, bis ein stationärer Zustand von Tröpfchenfusion und Tröpfchenspaltung erreicht ist. Dieser Zustand resultiert in einer Abnahme der Polydispersität und ist charakterisiert durch engverteilte Emulsionströpfchen.<sup>6</sup>

Zusätzlich zur Größe der Öltröpfchen der Emulsion stellte sich die Frage nach deren Stabilität. In der Literatur werden im Wesentlichen zwei unterschiedliche Prozesse diskutiert, die eine Instabilität der Emulsion, d.h. ein Anwachsen der Tröpfchen und letztlich ein Brechen der Emulsion, verursachen können: Kollision von Tröpfchen mit anschließender Koaleszenz oder Diffusion der dispergierten Phase von kleinen zu großen Tröpfchen, die sogenannte Ostwald-Reifung.<sup>7</sup> Um ein mögliches Tröpfchenwachstum infolge von Koaleszenz zu stoppen, wurde der Wasserphase ein Emulgator beigelegt, welcher die Emulsion auf Grund des Gibbs-Marangoni-Effekts stabilisiert.<sup>8</sup>

Durch Trübungsmessungen konnte gezeigt werden, dass eine Zugabe von Dodecan als hydrophobe Substanz den Austausch von Toluol zwischen den Tröpfchen und somit die Ostwald-Reifung unterdrückt.<sup>9</sup>

Die Beimischung sowohl des Emulgators als auch des Hydrophobs sorgten somit für eine niedrige Dispersität der Tröpfchen, die bis zur Clusterbildung erhalten werden konnte (Abb.3).

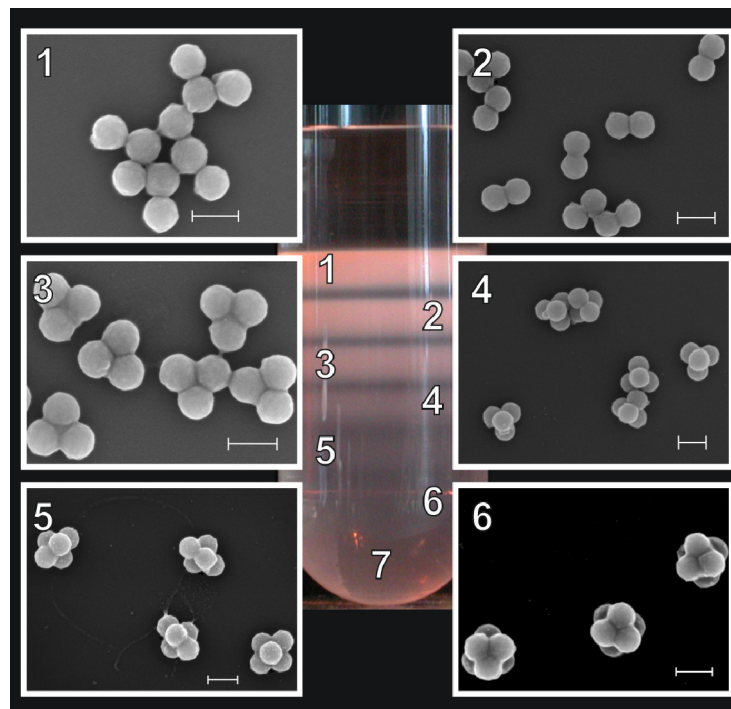


**Abb. 3** A: Konfokalmikroskopische Aufnahme eines Tropfens einer Toluol-in-Wasser-Emulsion mit Clusterbausteinen an der Grenzfläche; B: Die Tröpfchengrößenverteilung zeigt, dass bei der Emulgierung mit Ultraschall engverteilte Tröpfchen entstanden. C: Trübungsmessung der Emulsion mit Dodecan (blau) und ohne Dodecan (rot); In Abwesenheit von Dodecan nahm die Trübung auf Grund von Ostwald-Reifung mit der Zeit zu, was im Umkehrschluss bewies, dass die Zugabe des Hydrophobs Dodecan zu einer Stabilisierung der Emulsion führte.

Schonendes Entfernen der dispergierten Phase zwingt die Partikel auf den einzelnen Tröpfchen sich zu Clustern zusammenzulagern. Dies wurde durch zwei

unterschiedliche Methoden erreicht. Wenn Dodecan in der Emulsion enthalten war, wurde dieses auf Grund seines hohen Siedepunktes zusammen mit der dispergierten Toluolphase durch Überschichten der Emulsion mit Dodecan schonend entfernt. Wurde die Emulgierung alternativ ohne Dodecan durchgeführt, war es entscheidend, die Ölphase direkt im Anschluss an die Emulgierung zu entfernen, um keinen Stabilitätsverlust der Emulsion in Kauf zu nehmen. In diesem Fall wurde die dispergierte Phase unter reduziertem Druck verdampft.

Da die Verteilung der Partikel auf die Tröpfchen statistisch ist, entstehen bei der Herstellung der Aggregate unterschiedliche Clusterkonfigurationen. Im Hinblick auf den Einsatz dieser Cluster als Bausteine für neue Materialien mit besonderen Symmetrien oder höherer Komplexität ist es unerlässlich, diese in Fraktionen von Clustern einheitlicher Konfiguration aufzutrennen. Dies wurde mittels einer Zentrifugation der Clustersuspension in einem Dichtegradienten erreicht. Dabei wurden die Cluster auf Grund ihrer unterschiedlichen Sedimentationsgeschwindigkeiten, welche von der Anzahl der Konstituenten eines Clusters abhängen, voneinander separiert. Während der Zentrifugation bildeten sich wohldefinierte Banden aus, die durch Isolation und anschließender FEREM-Analyse definierten Clusterkonfigurationen zugeordnet werden konnten (Abb. 4).



**Abb. 4** Das Foto zeigt eine Suspension der Cluster nach Auftrennung in Fraktionen einheitlicher Cluster in einem Dichtegradienten. Nach Isolierung der Fraktionen lassen sich diese mittels raster-elektronenmikroskopischer Analyse wohldefinierten Konfigurationen zuordnen – 1) Einzelpartikel, 2) Dupletts, 3) Tripletts, 4) Tetraeder, 5) pentagonale Bipyramiden sowie 6) Oktaeder. Die Maßstäbe entsprechen jeweils 200 nm.

Hierbei ließ sich beobachten, dass die erhaltenen Cluster hauptsächlich aus bis zu sechs Bausteinen aufgebaut sind und dass es nur eine geringe Menge an Clustern mit mehr als sechs Bausteinen gibt. Für Cluster aus vier und weniger Bausteinen ergaben sich größere Mengen an Dubletts, Tripletts sowie Tetraedern. Bei Clustern aus fünf Partikeln handelte es sich überwiegend um trigonale Bipyramiden; Cluster aus sechs Bausteinen waren zumeist Oktaeder.

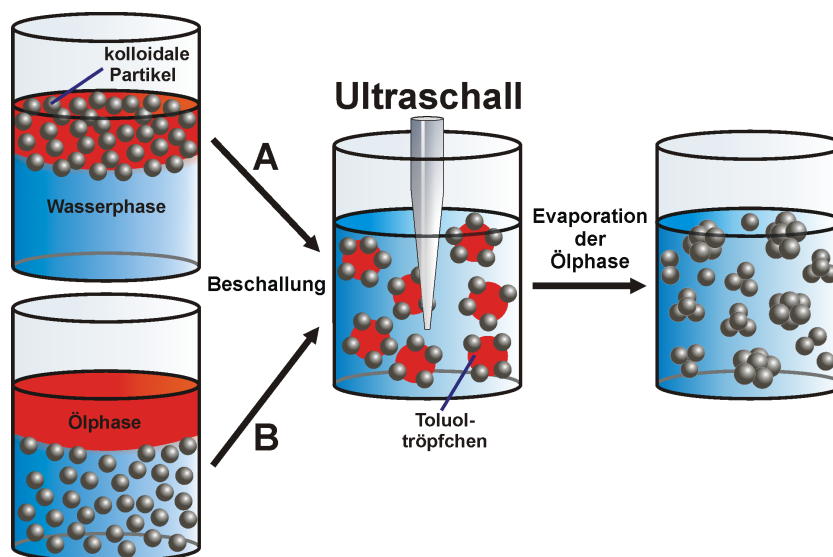
Als ein Resümee der vorliegenden Arbeit lässt sich festhalten, dass es erstmals gelang, unter Anwendung von Ultraschall zur Herstellung monodisperser Öl-in-Wasser-Emulsionen, definierte kolloidale Aggregate endlicher Größe aus kationischen Polystyrol-Partikeln aufzubauen. Durch das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren zur Herstellung von Clustern wurde eine Basis gelegt, um in weiterführenden Arbeiten gezielt kolloidale Cluster aufzubauen, welche aus Partikeln unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften bestehen. Diese Hybridcluster könnten sich durch eine große Strukturvielfalt und neue physikalische Eigenschaften auszeichnen, was ein entsprechendes Anwendungspotential zur Herstellung neuer Materialien verspricht.

Hierfür ist aber zunächst ein Verständnis für die Morphologien der einzelnen Cluster und eine Verbesserung des Verfahrens hin zu größeren Clusterausbeuten erforderlich. Eine ausführliche Diskussion dazu erfolgt im folgenden Kapitel III.2.

### **III.2 Templat-gestützte Assemblierung kolloidaler Polymerpartikel zu mesoskopischen Clustern mit definierten Konfigurationen**

Diese Arbeit beschäftigte sich mit dem grundlegenden Verständnis der Clusterbildung. Schwerpunkte hierbei waren die resultierenden Morphologien der Cluster sowie die Verbesserung experimenteller Parameter hin zu größeren Ausbeuten an Clustern im Vergleich zu Einzelpartikeln.

Ein besonderes Augenmerk wurde auf die Modifikation des Verfahrens zur Clusterbildung gelegt. Es wurde untersucht, ob die Möglichkeit besteht, die Partikel nicht ausschließlich über dispergierte Ölphase, sondern auch über die kontinuierliche Wasserphase einzubringen (Abb. 5). Hierbei konnte ein entscheidender Schritt zu mehr Flexibilität bei der Assemblierung kolloidaler Bausteine zu Clustern erreicht werden. Ein erstes hervorzuhebendes Ergebnis ist, dass sich die resultierenden Konfigurationen der Cluster ungeachtet der Phase, von der die Bausteine anfangs zugegeben wurden, nicht unterscheiden. Dies verdeutlicht, dass das Packen der Partikel zu Clustern direkt an der Öl-Wasser-Grenzfläche stattfindet. Dies eröffnete neue Perspektiven zur Synthese von Hybridclustern, d.h. zum Aufbau von Clustern bestehend aus unterschiedlichen Ausgangsbausteinen, da jetzt die Bausteine aus unterschiedlichen Phasen zugegeben werden können.

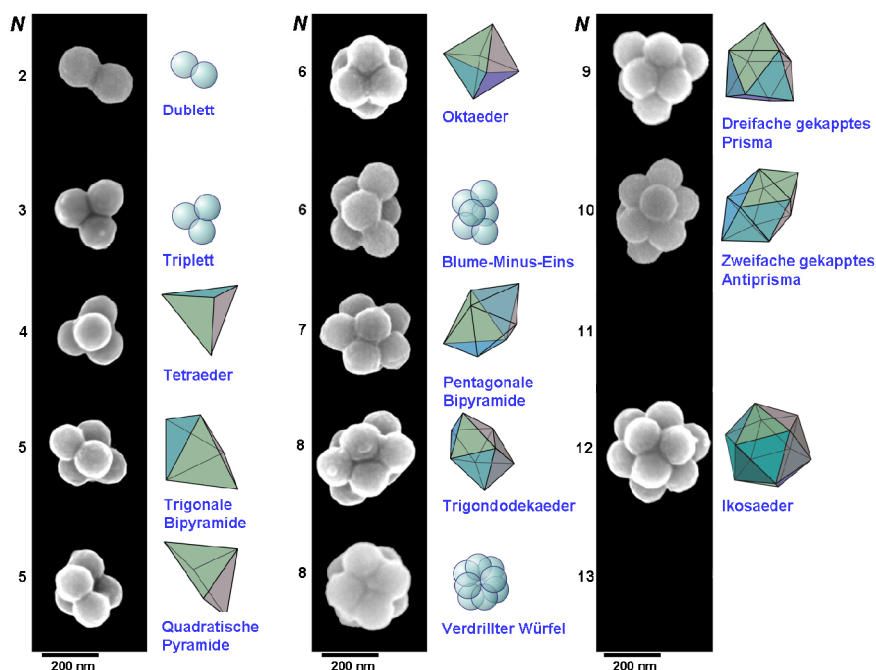


**Abb. 5** Herstellung kolloidaler Cluster ausgehend von Emulsionströpfchen als Template: In Weg A wurden die Clusterbausteine in Toluol suspendiert und anschließend zu einer wässrigen Emulgatorlösung gegeben, wohingegen in B die Partikel über die wässrige Phase zugegeben wurden.

Eine Übersicht der einzelnen Clusterspezies, welche sich in der Zahl der Konstituenten  $N$  und in der Konfiguration der Spezies unterscheiden, ist in Abbildung 6 aufgezeigt. Die Beschreibung der Morphologien, zu den in der vorliegenden Arbeit hergestellten Clustern, erfolgt durch die in der Literatur beschriebenen Lennard-Jones-Cluster (L-J),<sup>10</sup> die Cluster des minimalen zweiten Moments (2M)<sup>1,11</sup> und die Coulomb-Cluster.<sup>12,13</sup> Dabei entsprechen die Clusterkonfigurationen  $2 \leq N \leq 7$  sowohl den durch die Theorie vorherbestimmten L-J- als auch den 2M-Clustern. Die Konfigurationen von  $8 \leq N \leq 10$  stimmen lediglich mit den 2M-Clustern überein. Allerdings erhält man in bestimmten Fällen mit  $N = 5$ , 6 und 8 zwei unterschiedliche Konfigurationen. Für  $N = 5$  wurden trigonale und quadratische bipyramidale Konfigurationen gefunden, wobei erstere 2M- und Coulomb-Konfigurationen sind, nicht jedoch letztere. Für  $N = 6$  entstanden Oktaeder, welche den 2M-Clustern angehören. Zusätzlich zum Oktaeder konnte eine weitere Konfiguration beobachtet werden, die nach der Schönflies-Nomenklatur eine  $C_{2v}$ -Symmetrie besitzt. Diese wies dieselbe Gestalt wie eine pentagonale Bipyramide ( $N = 7$ ,  $D_{5h}$ ) auf, mit der Ausnahme, dass ein Partikel in der horizontalen Ebene fehlte. Diese Konfiguration wird entsprechend ihres Aussehens „Blume-Minus-Eins“ genannt. Für  $N = 8$  existierte neben einem trigondodekaedrischen 2M-Cluster auch die Konfiguration eines „verdrillten Würfels“. Grund für die Bildung zusätzlicher Morphologien bei  $N = 5$  und 6 ist laut Arkus *et al.* die Tatsache, dass die Zusammenlagerung der Partikel zu Clustern über Kapillarkräfte erfolgt und daher kompakte Strukturen entstehen.<sup>14</sup> Für  $N = 5$  ist somit eine trigonal bipyramidale Anordnung mit neun Kontaktpunkten



zwischen den Partikeln gegenüber einer quadratisch pyramidalen Anordnung mit nur acht Kontaktpunkten bevorzugt. Dennoch werden auch kleinere Mengen an quadratisch pyramidalen Clustern gefunden, da diese Konfiguration energetisch nicht wesentlich ungünstiger ist. Bei  $N = 6$  sind beide Konfigurationen kompakt und insbesondere energetisch gleichwertig. Allerdings ist zu erwähnen, dass bei Arkus *et al.* nur energetisch vorteilhafte Strukturen auftreten, welche notwendigerweise kompakt sein müssen. Der eigentliche Prozess des Packens der Partikel ausgehend von Emulsionströpfchen findet keine Berücksichtigung. In einer Arbeit von Schwarz *et al.* konnte gezeigt werden, dass dabei nicht nur die Kapillarkräfte, sondern auch das Wechselwirkungspotential eine ebenso entscheidende Rolle spielt.<sup>15</sup> Der „verdrillte Würfel“ ( $N = 8$ ) war nur in seltenen Fällen zu beobachten. Cho *et al.* erklärt das Auftreten dieser Konfiguration damit, dass eine elektrostatische Abstoßung zwischen den Partikeln über die dispergierte Phase die Bildung von Coulomb-Clustern begünstigt.<sup>16</sup>



**Abb. 6** Übersicht über die erhaltenen Clustermorphologien;  $N$  kennzeichnet die Zahl der sphärischen Clusterbausteine. Für  $N \leq 4$  und  $N = 7$  wurde nur eine spezifische Konfiguration in der Clustersuspension gefunden, während für  $N = 5, 6$  und  $8$  zwei unterschiedliche Konfigurationen beobachtet wurden.

Clusterkonfigurationen mit  $N = 11$  waren in sämtlichen Proben nicht zu finden. Diese Konfiguration ähnelt stark der eines Ikosaeders mit der Ausnahme, dass ein Partikel fehlt, sie kann daher leichter übersehen werden. Die Konfiguration des Ikosaeders ( $N = 12$ ) ist kein 2M-Cluster, senkte jedoch während des Packungsprozesses das zweite Moment der Massenverteilung ab.



Zusammenfassend lässt sich sagen: Alle hergestellten Cluster bestanden aus weniger als 13 Partikeln, die Morphologien waren kompakt gepackt, was sich durch die Assemblierung der Bausteine an sphärischen Templaten erklärt und es waren höchstens zwei Konfigurationen eines Clusters mit der gleichen Anzahl an Bausteinen zu finden.

Als hervorragende Analysemethode zur genauen Bestimmung der Aggregationszahlen der Cluster und der quantitativen Ausbeute dieser mit einer gleichen Anzahl an Bausteinen erwies sich die differentielle Sedimentation in einer Scheibenzentrifuge. Mit ihrer Hilfe konnte gezielt untersucht werden, welche Parameter auf welche Art und Weise einzustellen waren, um eine höhere Clusterausbeute im Vergleich zu Einzelpartikeln zu erzielen. So konnte gezeigt werden, dass die Konzentration der Clusterbausteine innerhalb einer Pickering-Emulsion maßgeblichen Einfluss auf die Zahl der Bausteine pro Cluster hat. Wird die Anzahl der Polystyrol-Partikel erhöht und sonst kein weiterer Parameter bei der Emulgierung verändert, erhöht sich die durchschnittliche Besetzung der Partikel pro Tröpfchen. Dies begünstigt die Bildung größerer Cluster und führt dadurch zu einer signifikanten Steigerung der Ausbeute von Clustern.

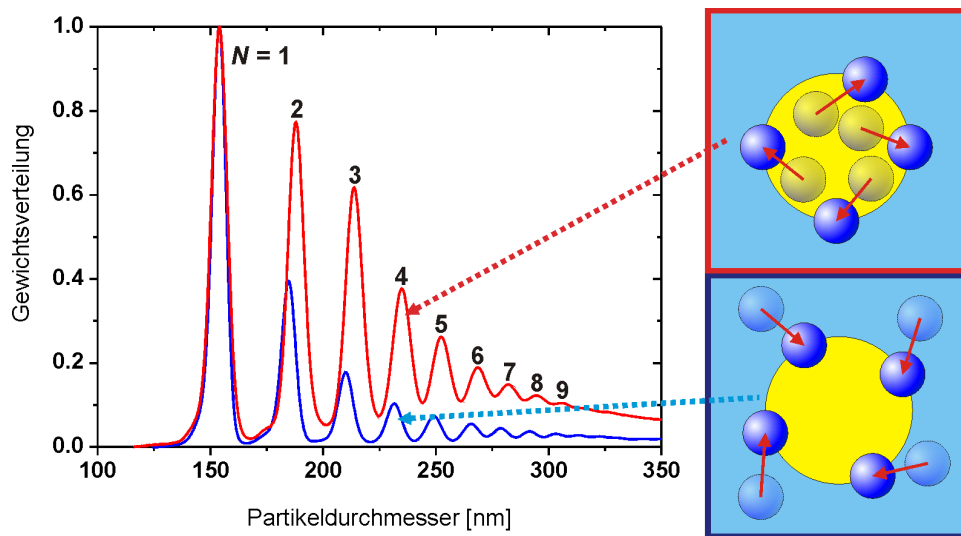
Des Weiteren bestand die Möglichkeit, die Konzentration des Emulgators so einzustellen, dass auch dieser Parameter zu einer Verbesserung der Clusterausbeute führte. Wurde bei einem bestimmten Volumen der dispergierten Ölphase und einer festgesetzten Anzahl an Partikeln die Tröpfchengröße erhöht, kam es zu einer Reduktion der Anzahl an Tröpfchen und folglich zu einer Erhöhung der durchschnittlichen Partikelzahl pro Tröpfchen. Die Reduktion der Emulgatorkonzentration hatte zwei unterschiedliche Effekte: Erstens kam es zu einer Reduktion der totalen Öl-Wasser-Grenzfläche und zweitens zu einem Verlust der Stabilität gegen Koaleszenz. Beide Effekte führten somit zu Tröpfchen mit größeren Dimensionen.

Eine optimale Kombination der zwei maßgeblichen experimentellen Parameter, d.h. eine abgestimmte Einstellung der Menge an Emulgator und der Menge an Partikeln, erzielte eine bemerkenswerte Verbesserung der Clusterausbeute auf bis zu 75 Gew.-% (s. Abb. 7, rote Linie).

Eine große Bedeutung dieser Arbeit für weitere Studien liegt in der Tatsache, dass die Zugabe der Clusterbausteine nicht nur wie ursprünglich über die dispergierte Phase sondern auch über die kontinuierliche Wasserphase möglich war. Wie bereits oben erwähnt, waren die resultierenden Konfigurationen bei der Zugabe der Partikel über die wässrige Phase gleich, die Clusterausbeute war jedoch signifikant geringer.

Der letzte Punkt ist unerwartet, wenn man bei der Clusterbildung davon ausgeht, dass ein dynamischer Austausch der Partikel zwischen der dispergierten und

der kontinuierlichen Phase vorliegt. Hiernach sollte die Ausbeute an Clustern in beiden Fällen gleich sein.



**Abb. 7** Zugabe der Bausteine über die kontinuierliche Wasserphase (blaue Linie) bzw. über die dispergierte Toluolphase (rote Linie); Durch die Suspension der Partikel in Toluol konnte die Ausbeute an Clustern signifikant gesteigert werden.

Eine mögliche Erklärung der geringeren Ausbeute über die Wasserphase liegt in der Quellungskinetik der vernetzten Polystyrol-Bausteine in Toluol (Abb. 7). Werden die Partikel über die Toluolphase zugegeben, so liegen diese bereits vor der Emulgierung vollständig gequollen vor. Kommen die Partikel nun über die Wasserphase, besteht hier hingegen nur die Möglichkeit eines teilweisen Anquellens an der Öl-Wasser-Grenzfläche. Grund für das verzögerte Quellen der Partikel an der Grenzfläche könnte die Addition eines Comonomers bei deren Synthese sein. Durch die Zugabe des Comonomers wiesen die Partikel eine positiv geladene und somit hydrophile Schale auf.

Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass ein Wechsel der dispergierten Phase von Toluol zu Cyclohexan einen ebenso starken Einfluss auf die Anzahl gebildeter Cluster nahm, wie die Art und Weise der Zugabe der Clusterbausteine. Mit Cyclohexan als Ölphase bildete sich lediglich eine sehr geringe Menge an Clustern, bestehend aus Dubletts, Triplets und Tetraedern. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass mit Cyclohexan als Öl kleinere Tröpfchen entstehen. Folglich kommt es bei gleichbleibendem Volumen der Ölphase und konstanter Partikelzahl zu einer größeren Anzahl an Tröpfchen mit einer geringeren Belegung mit Partikeln. Demzufolge kann auf diesem Weg eine größere Menge besonders kleiner Clusterkonfigurationen hergestellt werden.

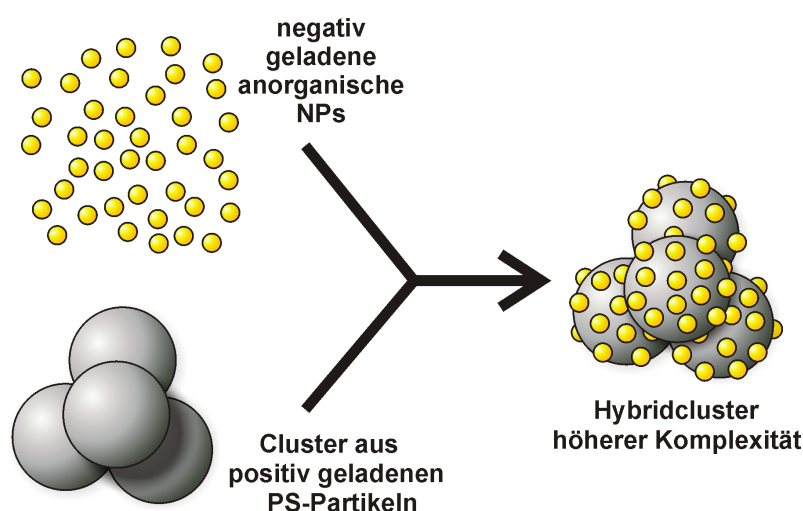
Die vorliegende Studie zeigte demzufolge wie zentrale Parameter eingestellt werden müssen, um die Clusterausbeute in Bezug auf spezifische Konfigurationen

zu verbessern. Die Clusterherstellung erfolgte unabhängig davon, ob die Clusterbausteine anfangs in der dispergierten oder in der kontinuierlichen Phase der Emulsion suspendiert sind. Damit bietet das Verfahren einen neuartigen Ansatz, Partikel über unterschiedliche Phasen zu Hybridclustern zu kombinieren. Derartige Cluster liefern neue Perspektiven für Designer-Partikel und höher organisierte Materialien.

### III.3 Herstellung von Hybridclustern durch Adsorption anorganischer Nanopartikel auf kolloidalen Clustern

In den beiden vorangegangenen Kapiteln wurde die Herstellung definierter kolloidaler Cluster vorgestellt und dabei das Verständnis zur Clusterbildung, für zugängliche Morphologien und zur Einstellung spezifischer Parameter hin zu höheren Ausbeuten gewonnen. Im folgenden Kapitel soll ein weiterer Schritt hin zu mehr Komplexität aufgezeigt werden.

Aus dieser Zielsetzung heraus wurde eine Strategie zur einfachen Herstellung binärer Heteroaggregate entwickelt: eine direkte Adsorption entgegengesetzt geladener Nanopartikel auf die Oberfläche bereits vorab hergestellter kolloidaler Cluster. Zu diesem Zweck wurden, wie in Kapiteln III.1 beschrieben, Cluster hergestellt, die aus positiv geladenen Polystyrol-Partikeln bestanden. Durch die vorsichtige Zugabe der Cluster zu einer Suspension von negativ geladenen Silica-Nanopartikeln, erhielt man Hybridcluster (Abb. 8). Bei diesem Herstellungsverfahren bestand jedoch die Gefahr unkontrollierter Aggregation.



**Abb. 8** Schema zur Herstellung von Hybriden mit dualer Oberflächenrauigkeit durch das Abscheiden negativ geladener anorganischer Nanopartikel (NPs) auf Polystyrol(PS)-Clustern mit positiver Oberflächenladung.

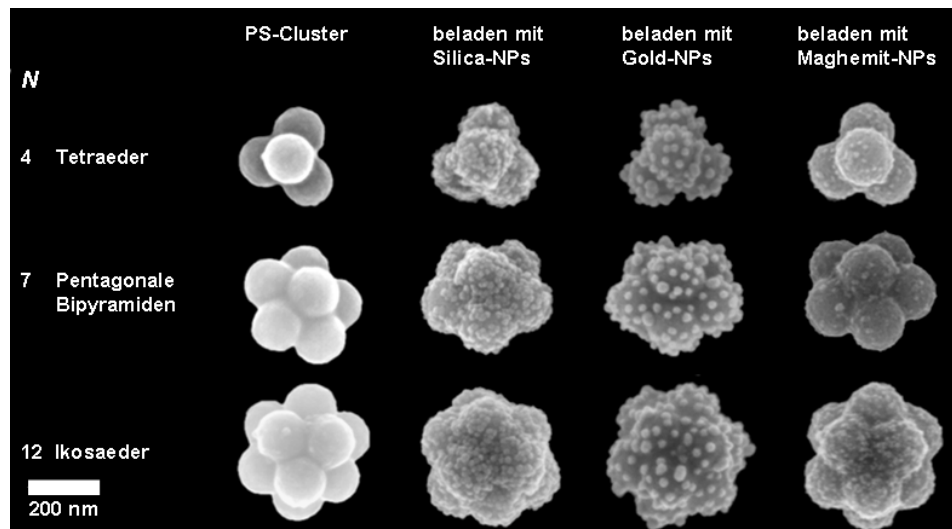
Das Phänomen der Heterokoagulation, d.h. dass binäre Mischungen entgegengesetzt geladener Kolloide auf Grund attraktiver Wechselwirkungen ausflocken, wurde in der Literatur ausführlich untersucht.<sup>17</sup> Um die Bildung unkontrollierter Aggregation auszuschließen und demzufolge stabile Suspensionen an Hybridclustern zu erhalten, war es essentiell, ein Grundverständnis für die Abscheidung von Nanopartikeln auf kolloidalen Clustern zu erlangen. Aus diesem Grund wurden bei ersten Adsorptionsversuchen nicht auf komplexe Gebilde wie Cluster, sondern auf deren Ausgangsbausteine zurückgegriffen (siehe Kapitel III.1).

Es ließ sich in dieser Arbeit beobachten, dass stabile Suspensionen einer hohen und niedrigen Bedeckung mit Silica-Nanopartikeln entstanden. Eine mittlere Belegung führte hingegen zu einer sofortigen unkontrollierten Aggregation der Suspension. Um diese Tatsache genauer zu beleuchten, wurden elektrophoretische Messungen durchgeführt. Sie zeigten, dass Suspensionen nahe dem Isoelektrischen Punkt aggregierten, da hier die positive Ladung der Polystyrol-Partikel durch die negative Ladung der Silica-Nanopartikel kompensiert war. Die Stabilität der Suspension bei einem niedrigen Adsorptionsgrad wurde hingegen durch einen Überschuss an positiver Ladung erhalten, während eine hohe Beladung mit Nanopartikel mit einer Umladung einherging, wobei der Überschuss an negativer Ladung die Nanokomposite stabilisierte.

Zusätzliche thermogravimetrische Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, dass geringe Mengen an Silica-Nanopartikeln nahezu vollständig an der Oberfläche der Polystyrol-Partikel gebunden werden. Dies resultiert aus einer starken Bindungsaffinität infolge starker elektrostatischer Anziehung. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit kalorimetrischen Untersuchungen, welche die Adsorption der Nanopartikel als exotherme Reaktion ausweisen. Eine maximale Bedeckung wurde mit 80 Silica-Nanopartikeln pro Polystyrol-Partikel erreicht, jede weitere Zugabe führte zu keiner zusätzlichen Erhöhung des Adsorptionsgrads.

Auf Grund des neu gewonnenen Verständnisses für den Adsorptionsprozess und des angestrebten Ziels, Aggregate mit einem höheren Level an Komplexität herzustellen, wurden die Modellpartikel bzw. die Polystyrol-Partikel durch die oben erwähnten kolloidalen Cluster ersetzt (Abb. 9). Die Adsorptionsversuche wurden neben Silica-Nanopartikeln auch mit Gold- und Maghemit-Nanopartikeln durchgeführt. Die drei Partikelsorten unterscheiden sich in ihrer chemischen Natur, ihrer Größe und im Ausmaß ihrer Oberflächenladung und belegen damit die große Variabilität der Methodik.

Ein weiteres Ergebnis stellt die Tatsache dar, dass bei allen Versuchen eine gleichmäßige räumlich separierte Verteilung der Nanopartikel auf der Oberfläche der Cluster festgestellt werden kann. Diese geordnete Formation ist bedingt durch elektrostatische Abstoßung zwischen den Nanopartikeln innerhalb der elektrischen Doppelschicht der Polystyrol-Cluster.<sup>18</sup>



**Abb. 9** Eine Auswahl an rasterelektronischen Aufnahmen von Nanokompositen in Form von Tetraedern, pentagonalen Bipyramiden und Ikosaedern, die durch die Kombination verschiedener anorganischer Nanopartikel mit Polystyrol-Clustern hergestellt wurden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die in dieser Arbeit hergestellten Hybridcluster duale Komplexität im doppelten Sinne erfüllen: einerseits durch die Anisotropie in der Zusammensetzung und Oberflächenbeschaffenheit andererseits durch zwei spezifische Krümmungsradien. Somit erfüllen sie die Anforderungen an neuartige kolloidale Designer-Partikel.

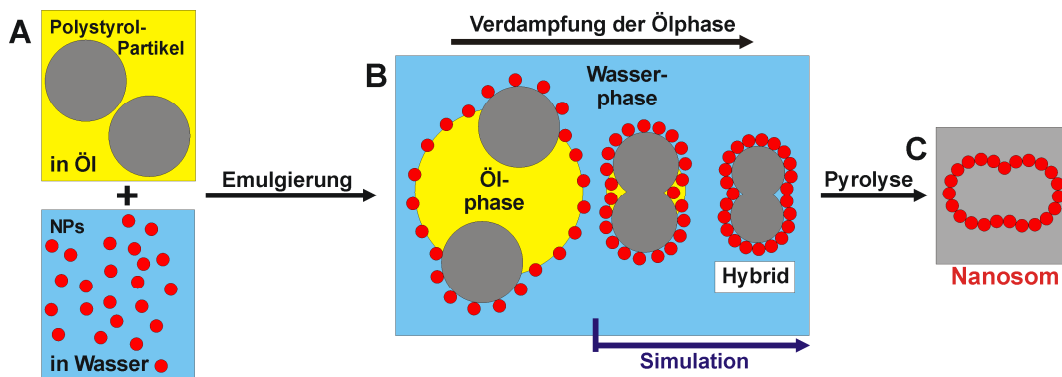
Die Möglichkeit der Variation der Nanopartikel, wie auch deren räumliche Separation auf der Oberfläche kolloidaler Cluster eröffnet für binäre Heteroaggregate neue Anwendungsgebiete, unter anderem in den Bereichen der Sensorik, Photonik und der elektronischen Bauteile.

### III.4 Herstellung neuartiger nanoporöser Nanosome mit komplexer Gestalt

In der vorgestellten Arbeit ist es erstmals gelungen, Hybridcluster mit räumlich separierten Nanopartikeln auf deren Oberfläche herzustellen (Kapitel III.3).

Ziel der folgenden Veröffentlichung war es, ein Konzept zu erarbeiten, das an dem Grundgerüst der Hybridcluster festhält, um letztlich nanoporöse Kapseln mit einer geschlossenen Schale und einer komplexen Gestalt, sogenannte Nanosome, aufzubauen. Durch die Einführung des Ausdrucks „Nanosom“ sollte eine begriffliche Abgrenzung zu „Kolloidosom“ erreicht werden, um die kleineren Dimensionen der Konstituenten und die wesentlich kleinere Porengröße der Kapseln hervorzuheben.

Diese Kapseln erfüllten zum ersten Mal eine Kombination diverser Prämissen: Sie sollten mit einem Durchmesser kleiner 500 nm hergestellt werden, aus Nanopartikeln aufgebaut sein, von der Kugelform abweichen und vor allem eine Monolage aus Nanopartikeln aufweisen. Die Kombination dieser Eigenschaften eröffnet den hier dargestellten nanoporösen Kapseln Perspektiven in Hinblick auf neue Biomaterialien.<sup>19</sup>

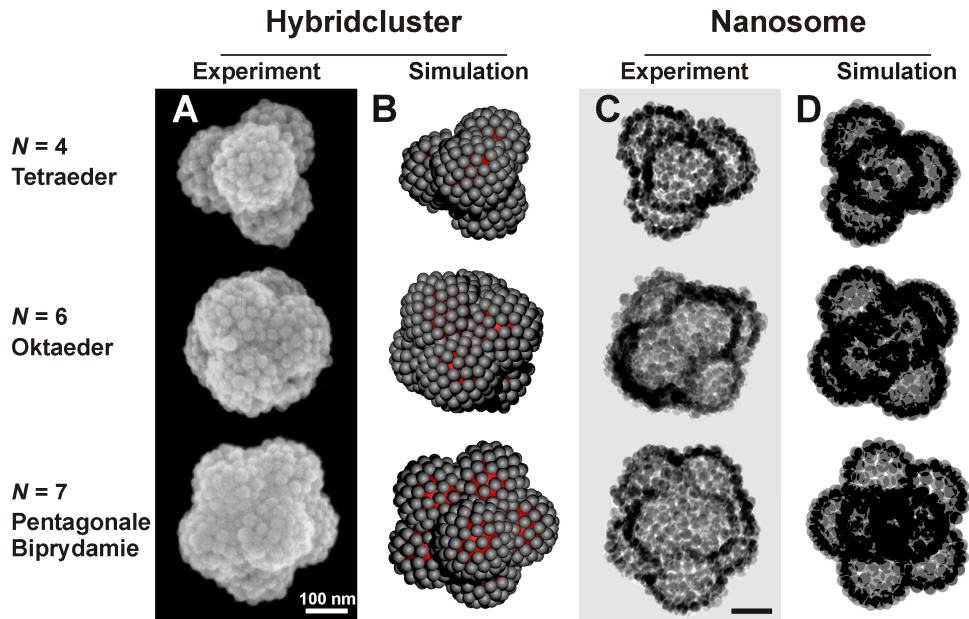


**Abb. 10** Schema zur Herstellung kolloidaler, nanoporöser Nanosome mit komplexer Gestalt. Um ein unkontrolliertes Ausflocken positiv geladener Polystyrol-Partikel und negativ geladener Silica-Nanopartikel zu unterbinden, wurden diese über zwei unterschiedliche Phasen in den Emulgierungsprozess eingebracht (A). In Schritt (B) wurden die Partikel an der Öl-Wasser-Grenzfläche von Emulsionströpfchen vereinigt und durch sukzessives Verdampfen der Ölphase zu Hybridclustern mit einer geschlossenen Schale aus Silica-Nanopartikeln gepackt. Anschließende thermische Behandlung führte zu nanoporösen Kapseln (C).

Die in Abbildung 10 gezeigte Herstellung der Nanosome erfolgte in zwei aufeinander folgenden Schritten: Zuerst wurden negativ geladene Silica-Nanopartikel und positiv geladene Polystyrol-Partikel an der Oberfläche von Emulsionströpfchen miteinander kombiniert. Dabei wurde die in Kapitel III.2 gewonnene Erkenntnis genutzt, dass Partikel sowohl über die wässrige als auch über die dispergierte Ölphase eingebracht werden können. Dies hatte den Vorteil, dass eine unkontrollierte Aggregation, bedingt durch elektrostatische Wechselwirkungen der entgegengesetzt geladenen Partikel untereinander, verhindert werden konnte. Die resultierenden Hybridcluster wiesen eine Kern-Schale-Morphologie auf, mit den Clustern aus Polystyrol-Partikeln als Kern und einer dicht gepackten Schale aus Silica-Nanopartikeln (Abb. 10B). Die anschließende Entfernung des Kerns durch Pyrolyse führte zu nanoporösen Silica-Kapseln (Abb. 10C).

Als ein primäres Ergebnis auf dem Weg zu Nanosomen konnte durch FEREM- (Abb. 11A) und ergänzende TEM-Aufnahmen folglich nachgewiesen werden, dass die Verdampfung der Öltröpfchen und die damit verbundene Organisation der Partikel zu definierten Kompositen führt. Unterstützend dazu wurde die Verteilung der Hybridcluster mit der analytischen Scheibenzentrifuge bestimmt.

Alle verwendeten Analysemethoden veranschaulichten deutlich, dass wie bereits erwähnt die Organisation der Polystyrol-Partikel zu Clustern formgebend für die globale Struktur der Hybride war. Zudem glichen die hier gefundenen Clusterkonfigurationen denen in Kapitel III.2, d.h. Dubletts, Triplets, Tetraedern usw. Die Silica-Nanopartikel schieden sich hingegen auf der Oberfläche der Cluster ab, was in einer dicht gepackten Monolage der Nanopartikel auf den komplexen Clustern resultierte.

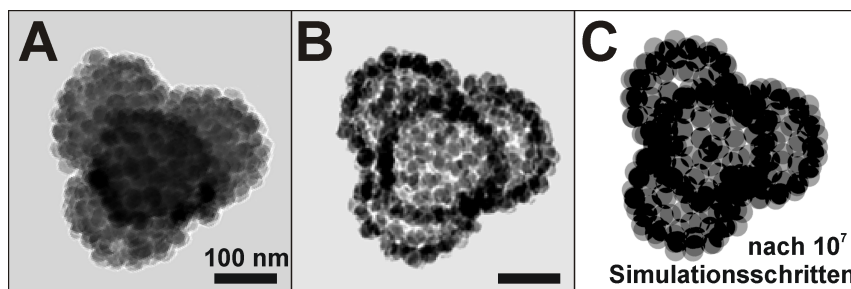


**Abb. 11** Darstellung einer Auswahl an elektronenmikroskopischen Aufnahmen der erhaltenen Hybridcluster (A) und Nanosome (C); Die hier abgebildeten Konfigurationen sind Tetraeder ( $N = 4$ ), Oktaeder ( $N = 6$ ) und Pentagonale Bipyramiden ( $N = 7$ ). Unterstützend zu den experimentellen Ergebnissen wurden Monte-Carlo-Computer-Simulationen durchgeführt. Diese führen die dichte Packung der Nanopartikel auf der Oberfläche der Cluster auf eine schrittweise Kompaktierung der anfangs willkürlich adsorbierten Nanopartikel zurück.

Darüber hinaus konnte mit Hilfe der FEREM-Aufnahmen (Abb. 11A) gezeigt werden, dass die dicht gepackte Schale der Hybridcluster, trotz der Abweichung von einer hexagonal gepackten Schale, nur wenige strukturelle Defekte in Form von unbedeckter Oberfläche aufwies. Mittels Monte-Carlo-Simulationen der Organisation negativ geladener Nanopartikel auf positiv geladenen Polymer-Clustern konnte dieses Ergebnis weiter untermauert werden (Abb. 11B). Dies ist jedoch an die Bedingung geknüpft, dass genug Nanopartikel vorhanden sind, um eine dichte Schale auszubilden. Hierfür wurde durch gezielte Reihenuntersuchungen festgestellt, dass ein Verhältnis von 60 Silica-Nanopartikel pro Polystyrol-Partikel optimal ist, um eine geschlossene Monolage zu erhalten. Ein höheres Verhältnis resultierte lediglich in freien Nanopartikeln in der Lösung und ein niedrigeres in einer partiellen Bedeckung der Polystyrol-Oberfläche.



Als Resümee daraus lässt sich festhalten, dass mit dem hier vorgestellten Verfahren über die Anzahl an Polystyrol-Partikel die äußere Gestalt der nanoporösen Kapseln präzise kontrolliert wird.



**Abb. 12** A und B zeigen elektronenmikroskopische Aufnahmen und C einen Schnappschuss während einer Monte-Carlo-Simulation nach  $10^7$  Simulationseinheiten. In allen drei Teilbildern sind tetraedrische Konfigurationen abgebildet. Durch die Abnahme der Transmission von A nach B lässt sich die Pyrolyse eines Hybridclusters hin zu einer nanoporösen Kapsel nachvollziehen. C zeigt die Simulation einer stabilen komplexen Schale, die aus Nanopartikeln aufgebaut ist, in einem Transmissionsmodus, d.h. es wurden halbtransparente Kugeln für die Darstellung der Nanopartikel verwendet, um das Elektronenmikroskopiebild zu simulieren.

Um im Folgenden nachzuweisen, dass der zweite Teilschritt des Verfahrens, die Entfernung des Polystyrol-Kerns durch Pyrolyse, funktionierte, wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) vor und nach der Pyrolyse angefertigt (Abb. 12A und B). Hierbei zeigte sich nach der thermischen Behandlung der Hybridcluster eine deutliche Abnahme der Transmission, was darauf hindeutete, dass Hohlstrukturen entstehen. Die komplette Entfernung des Polymers wurde durch anschließende infrarotspektroskopische Messungen und Elementaranalyse bestätigt. Ein besonderes Merkmal der so erhaltenen Nanosome sind innere Kompartimente und deren Verbundenheit untereinander, welche eine freie Zirkulation von eingekapselten Wirkstoffen ermöglicht (Abb. 11C).

Ein weiteres bemerkenswertes Ergebnis war die Tatsache, dass trotz starker thermischer Beanspruchung während der Behandlungsschritte alle nanoporösen Kapseln intakt blieben. Dies ist insofern bemerkenswert, als die Kapseln nur aus einer einzigen Nanopartikelschicht bestehen, die wiederum nur durch wenige Van-der-Waals-Kontakte zwischen den Nanopartikeln zusammengehalten wird (Abb. 11B). Zudem wurde die thermische Stabilität für verschiedene Kapselkonfigurationen, unter anderem der einer tetraedrischen Konfiguration (Abb. 12 C), unter Zuhilfenahme von Monte-Carlo-Simulationen durch eine weitere Ausführung von  $10^7$  Simulationsläufen geprüft. Wie aus Simulationen bereits bekannt ist, kollabieren Kapseln, die aus einer einzigen Schicht Nanopartikeln aufgebaut sind, unweigerlich, wenn die kurzreichweitigen attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Na-



nopartikeln gegenüber den langreichweitigen repulsiven Wechselwirkungen dominieren.<sup>20</sup> Im Gegenzug bersten die Kapseln, wenn die relative Stärke der Repulsion deutlich die attraktiven Wechselwirkungen übertrifft. Deswegen müssen die konkurrierenden Wechselwirkungen hinreichend ausgeglichen sein, um kinetisch stabile Nanosome zu erhalten. Dies könnte allerdings auf Grund ihrer komplexen Gestalt mit vielen Einschnürungen erschwert werden, welche eine lokale Neuordnung der Nanopartikel induzieren könnten. In Simulationen der Nanosome wurden Fälle gefunden, in denen die Kapseln trotz der langen Simulationslaufzeit stabil blieben. Dies ist sehr beachtlich, da die Parameter der Simulation nicht optimiert wurden. Demzufolge verhindert das Zusammenspiel aus Attraktion und Repulsion eine weitere Agglomeration der Nanopartikel als auch deren Entweichen aus der Schale, auch wenn es sich bei den Nanosomen thermodynamisch nicht um Gleichgewichtsstrukturen handelt. Darüber hinaus konnte in den Simulationsläufen, in denen die Kapseln kollabierten oder auseinander brachen, eindeutig gezeigt werden, dass die Einschnürungen zwischen den Kompartimenten nicht der Ursprung der Instabilität waren. Dies zeigt wiederum, dass sich Stabilität und Komplexität nicht zwangsläufig gegenseitig ausschließen müssen.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass durch eine einfache Strategie, die Herstellung robuster nanoskopischer Kapseln mit verschiedenartiger Gestalt möglich ist. Durch deren Komplexität und deren bemerkenswert hohe Dichte an Nanoporen könnten die Nanosome somit ein potentiell Anwendungsspektrum im Bereich der Biomedizin als Wirkstofftransportsysteme sowie als Modellsysteme für biologische Zellen finden.<sup>21</sup>

### III.5 Referenzen

1. Manoharan, V. N.; Elsesser, M. T.; Pine, D. J. *Science* **2003**, 301, 483.
2. Zerrouki, D.; Rotenberg, B.; Abramson, S.; Baudry, J; Goubault, C.; Leal-Calderon, F.; Pine, D. J.; Bibette, J. *Langmuir* **2006**, 22, 57.
3. Tarimala, S.; Dia, L. L. *Langmuir* **2004**, 20, 3492.
4. Velev, O. D.; Furusawa, K.; Nagayama, K. *Langmuir* **1996**, 12, 2374.
5. Bechtel, S.; Gilbert, N.; Wagner, H. G. *Chem.-Ing.-Techn.* **1999**, 71, 810.
6. Antonietti, M.; Landfester, K. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 689.
7. Binks, B. P.; Horozov, T. *Colloidal particles at liquid interfaces*; Cambridge University Press: Cambridge, 2006.
8. van den Tempel, M. *Proc. Third Intern. Cong. Surface Activity*, **1960**, 2, 573.
9. Landfester, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 896.

10. Maranas, C. D.; Floudas, C. A. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 7667.
11. Salone, N. J.; Hardin, R. H.; Duff, T. D. *Discrete Comput. Geom.* **1995**, 14, 237.
12. Wille, L. T. *Nature* **1986**, 324, 46.
13. Livshits, A. M.; Lozovik, Y. E. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 314, 577.
14. Arkus, N.; Manoharan, V. N.; Brenner, M. P. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 103, 118303.
15. Schwarz, I.; Schmidt, M.; Wagner, C. S.; Wittemann, A. *J. Chem. Phys.*, eingereicht.
16. Cho, Y.-S.; Yi, G.-R.; Kim, S.-H.; Pine, D. J.; Yang, S.-M. *Chem. Mater* **2005**, 17, 5006.
17. Luckham, P.; Vincent, B.; Hart, C. A.; Tadros, T. F. *Colloids Surf.* **1980**, 1, 281.
18. Luckham, P. F.; Vincent, B.; McMahon, J.; Tadros, T. F. *Colloids Surf.* **1983**, 6, 83.
19. Mitragotri, S.; Lahann, J. *Nature Mater.* **2009**, 8, 15.
20. Mani, E.; Sanz, E.; Bolhuis, P. G.; Kegel, W. K. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 7780.
21. Schlossbauer, A.; Kecht, J.; Bein T. *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3138.

# IV.

## Darstellung des Eigenanteils an den aufgeführten Veröffentlichungen

Diese Doktorarbeit besteht aus vier individuellen Manuskripten von denen drei bereits veröffentlicht sind und das vierte eingereicht ist. Im folgenden Kapitel wird detailliert aufgelistet, welcher Beitrag von mir bzw. den aufgeführten Autoren zu den jeweiligen Veröffentlichungen geleistet wurde. Den hauptverantwortlichen Autor der jeweiligen Publikation kennzeichnet der Asterisk.

### zu Kapitel V

Die nachfolgende Publikation ist in der Zeitschrift *Langmuir*, **2008**, 24, 12126 unter dem Titel

#### **„Preparation of Submicrometer-Sized Clusters from Polymer Spheres Using Ultrasonication”**

von C. Simone Wagner, Yan Lu und Alexander Wittemann\* veröffentlicht.

Alle experimentellen Arbeiten, ausgehend von der Synthese bis hin zur Analyse der kolloidalen Bausteine und der Cluster, wurden von mir durchgeführt. Y. Lu hat einige der FEREM-Bilder aufgenommen. A. Wittemann betreute das Projekt und verfasste zusammen mit mir die Publikation.

## zu Kapitel VI

Die folgende Publikation ist in der Zeitschrift *Colloid and Polymer Science*, **2010**, 288, 487 unter dem Titel

**„Templated Assembly of Polymer Particles into Mesoscopic Clusters of Well-Defined Configurations”**

von C. Simone Wagner, Bianca Fischer, Manuela May und Alexander Wittemann\* veröffentlicht.

Im Wesentlichen wurden alle praktischen Arbeiten von mir ausgeführt. Im Rahmen ihrer Bachelorarbeit widmete sich B. Fischer einigen Experimenten unter meiner Betreuung und beteiligte sich an der wissenschaftlichen Diskussion. M. May arbeitete während eines dreiwöchigen Mitarbeiterpraktikums unter meiner Betreuung an einigen Kontrollexperimenten. A. Wittemann betreute das Projekt und verfasste zusammen mit mir die Publikation.

## zu Kapitel VII

Die folgende Publikation ist im *Journal of Colloid and Interface Science*, **2011**, 355, 115 unter dem Titel

**„Towards Nanoscale Composite Particles of Dual Complexity”**

von C. Simone Wagner, Samuel Shehata, Katja Henzler, Jiayin Yuan und Alexander Wittemann\* veröffentlicht.

Die praktischen Arbeiten wurden größtenteils von mir ausgeführt. S. Shehata übernahm einige Experimente unter meiner Betreuung und war im Rahmen seiner Bachelorarbeit an der wissenschaftlichen Diskussion beteiligt. Die ITK-Messung wurde von K. Henzler durchgeführt und ausgewertet. J. Yuan leistete mir Hilfestellung bei der Planung und der Synthese der Maghemit-Nanopartikel, zudem unterstützte er bei der wissenschaftlichen Diskussion. A. Wittemann betreute das Projekt und verfasste zusammen mit mir die Publikation.

## zu Kapitel VIII

Die folgende Publikation ist bei der Zeitschrift *Small*, **2011** unter dem Titel

**„Particle Nanosomes with Tailored Silhouettes”**

von C. Simone Wagner, Andrea Fortini, Eddie Hofmann, Thomas Lunkenbein, Matthias Schmidt und Alexander Wittemann\* zur Veröffentlichung eingereicht.

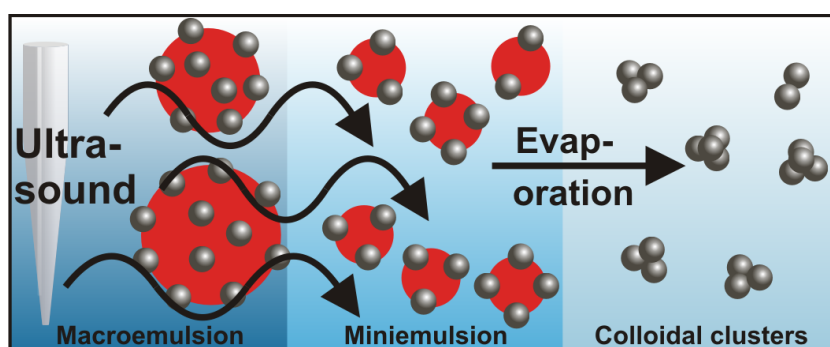
Die Konzeption der Publikation erarbeitete ich eigenständig. Der Großteil der praktischen Arbeiten wurde von mir durchgeführt. E. Hofmann hat im Rahmen seiner Bachelorarbeit am Projekt mitgearbeitet und wichtige Vorarbeiten zur Publikation beigetragen. Sämtliche TEM-Bilder wurden von T. Lunkenbein aufgenommen. In Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl Theoretische Physik II der Universität Bayreuth wurden die Bildung der Hybridcluster sowie die Stabilität der Nanosome von A. Fortini simuliert. M. Schmidt trug sowohl zu den Simulationen als auch zur wissenschaftlichen Diskussion der Veröffentlichung bei. A. Wittemann betreute das Projekt und verfasste zusammen mit mir die Publikation.

V.

# Preparation of Submicrometer-Sized Clusters from Polymer Spheres Using Ultrasonication

Claudia S. Wagner, Yan Lu and Alexander Wittemann\*

*Physikalische Chemie I, Universität Bayreuth,  
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany*



Reprinted with permission from  
*Langmuir*, **2008**, 24 (21), pp 12126 - 12128.  
© 2008 American Chemical Society.

DOI: [10.1021/la802580k](https://doi.org/10.1021/la802580k)

**KEYWORDS:** colloidal clusters • latex particles • emulsions • ultrasonication

## ABSTRACT

The fabrication of small assemblies of spherical colloidal particles is presented. Basic principles of the preparation of miniemulsions were combined with the concept originally described by Pine and co-workers for the preparation of clusters from microspheres. The application of ultrasonic emulsification limits the size distribution of the emulsion droplets and thus the statistical distribution of the number of particles per droplet. The small droplet sizes together with the use of building blocks in the submicrometer range leads to large yields of well-defined small clusters with diameters below 300 nm. Such clusters might serve to build novel promising materials that demand high complexity or special symmetries.

## INTRODUCTION

Over the past decade, much work has been devoted to 3D assemblies from spherical particles.<sup>1-5</sup> Among others, they could be used for the production of robust photonic band gap materials or novel hierarchically structured mesoscale materials.<sup>6-8</sup> Colloidal crystals present one class of such assemblies.<sup>9-12</sup> Recently, the research focus has shifted toward assemblies of finite size.<sup>2,8</sup> The preparation of assemblies consisting of the same configuration of spherical building blocks remains challenging because the interactions among the building blocks are nondirectional.

Pine and co-workers presented an outstanding approach to the fabrication of clusters with well-defined configurations prepared from micrometer-sized particles.<sup>13</sup> A similar approach was used by Velev and co-workers for the fabrication of microstructured hollow spheres and ball-like aggregates.<sup>14,15</sup> Packing of the microspheres was achieved in oil-in-water emulsions.<sup>13</sup> Because the particles are confined at the oil-water interface, they must interact through the oil droplets. Dipole-dipole repulsion among the spheres leads to an ordered arrangement of the particles at the interface.<sup>16</sup> Subsequent evaporation of the oil phase forces the particles to pack together. The removal of the organic solvent creates capillary forces that arrange the particles into the final configuration, and van der Waals forces cement them together.<sup>13</sup> Hence, the preorientation of the particles at the oil-water interface determines their configuration in the resulting aggregate.

Because the distribution of particles per oil droplet is statistical, it is important to control the size distribution of the droplets to obtain clusters with distinct configurations at larger scales. Hence, monodisperse emulsion droplets are required to limit the variance in number of particles per droplet. This can be achieved by preparing

them one by one using a micropipette<sup>17</sup> or a microfluidic device.<sup>18</sup> Droplets obtained by this method were in the range of several tens of micrometers. It could be shown that such an approach is well suited to obtain photonic supraballs consisting of a large number of particles.<sup>17</sup>

The first approach toward higher yields of small clusters was presented recently. Monodisperse emulsions were prepared from a polydisperse premixed emulsion by shearing in a Couette apparatus.<sup>19</sup> The application of a defined shear rate is fundamental because simple mixing does not result in monodisperse emulsions. Larger scales of particle doublets, triplets, and quadruplets were obtained from silica spheres with a diameter of 1.2  $\mu\text{m}$ .<sup>19</sup>

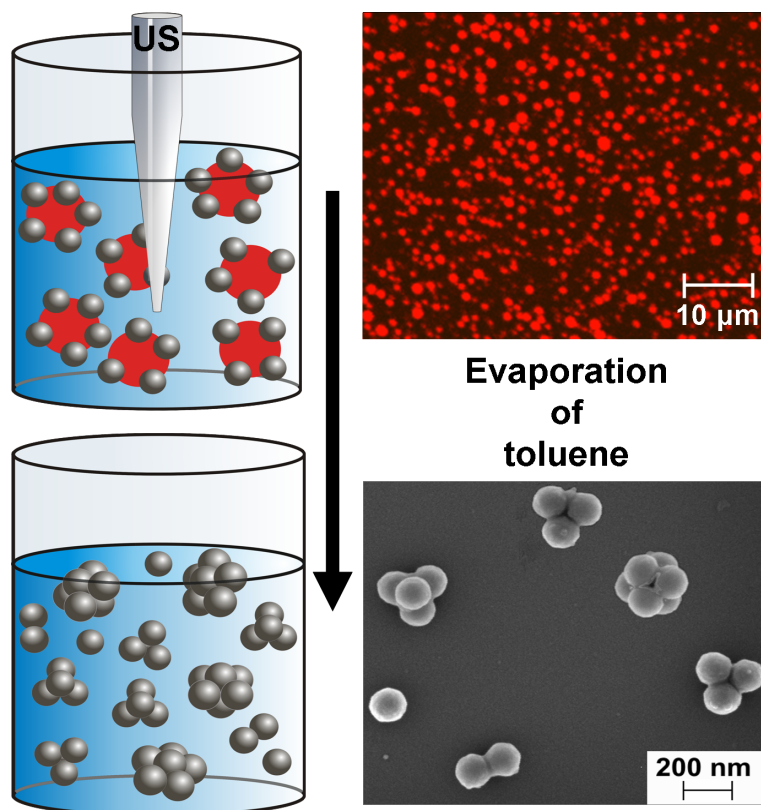
Recently, Yang and co-workers used short-time sonication to reduce the droplet size of emulsions prepared in a homogenizer.<sup>18</sup> This could be further improved by the application of high-power ultrasonication. The preparation of monodisperse submicrometersized oil droplets in water using powerful ultrasonication presents the basis for miniemulsion polymerization.<sup>21,22</sup> Briefly, the droplet size of a polydisperse premix emulsion is decreased by ultrasonication until an equilibrium state is attained. At steady state, constant fusion and fission processes lead to a decrease in polydispersity.<sup>21</sup>

Here we report on a novel approach to the fabrication of small clusters with well-defined configurations using basic principles established in the field of miniemulsions<sup>21,22</sup> to prepare oil-in-water emulsions with narrow droplet size distribution through ultrasonication. This leads to smaller droplets compared to those in the studies described above. Hence, this approach combined with smaller building blocks than those used before allows the production of clusters with sizes of only a few hundred nanometers (i.e., clusters in the colloidal regime). Such clusters are stabilized by Brownian motion, which counteracts sedimentation.

**Preparation of the Spherical Building Blocks.** Electrostatically stabilized cross-linked polystyrene particles of 154 nm diameter were used to build the clusters. These spherical building blocks can be regarded as monodisperse because their polydispersity index given as the weight-average diameter divided by the number-average diameter is 1.004. The zeta potential of the cationic particles is  $+66 \pm 5$  mV. The particles were prepared by emulsion polymerization of styrene with divinylbenzene (5 mol % relative to styrene) as the cross-linker, aminoethyl-methacrylate hydrochloride (AEMH, 3 mol % relative to styrene) as the comonomer, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as the emulsifier, and  $\alpha,\alpha'$ -azodiisobutyramidine dihydrochloride (V-50) as the initiator. The reaction was carried out at 80 °C under a nitrogen atmosphere and continuous stirring (320 rpm) for 6 h. The resulting particles were purified by exhaustive ultrafiltration against water. After the particles were freeze dried, they were resuspended in toluene.



Homogenization of the 4 wt % suspension was accomplished through ultrasonication.



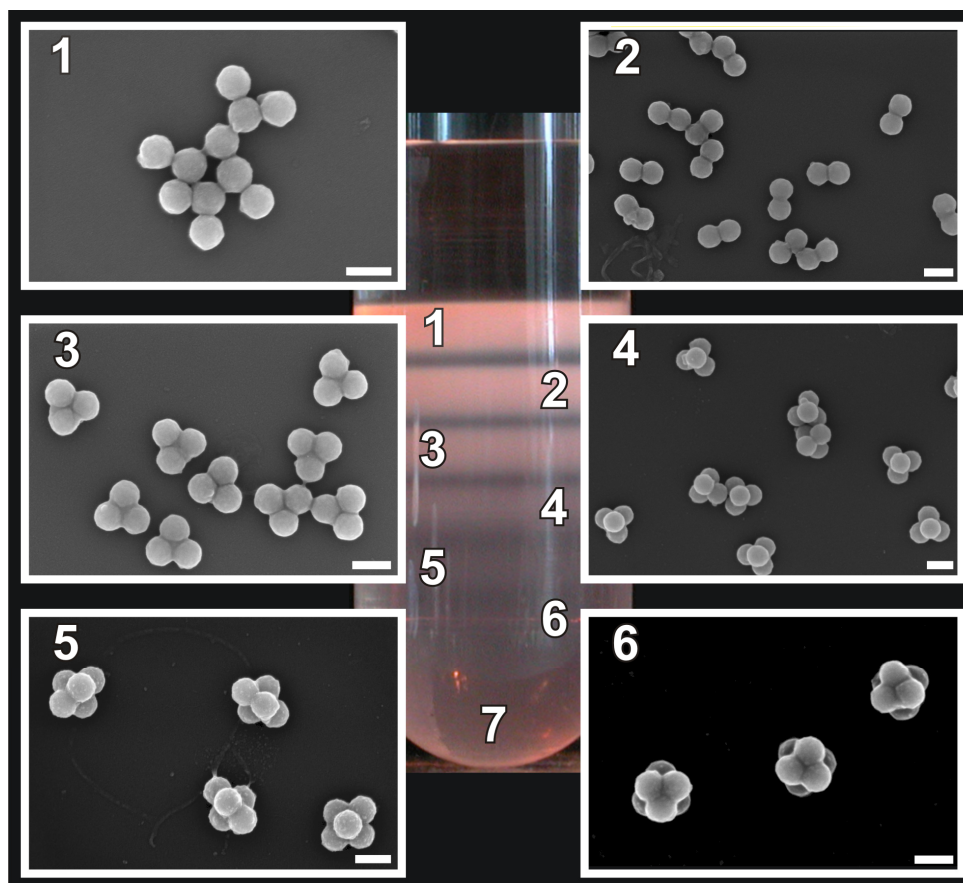
**Figure 1.** Cluster preparation: Ultrasonication (US) was used to prepare narrow-sized toluene droplets of less than 2  $\mu\text{m}$  diameter with polystyrene particles of 154 nm diameter bound to the surface (LSM micrograph, upper right). The assembly of the particles is driven by the evaporation of toluene. FESEM micrographs display submicrometer-sized clusters consisting of up to six spherical particles (lower right). Such anisotropic assemblies may serve as building blocks for the fabrication of novel mesoscale materials that provide the next level of hierarchy.

**Emulsification.** Three milliliters of the particle suspension and 27 mL of a 1 wt % aqueous solution of surfactant (Pluronic F-68) were placed in a rosette-shaped vessel (Bandelin RZ 2). Emulsification was accomplished by powerful ultrasonication. Sonication was applied four times for 5 min, each time at 30 % amplitude and a frequency of 20 kHz. The high-shear device used (Bandelin Sonoplus HD 3200, 200 W) permitted the formation of toluene droplets (Figure 1) of 1.9  $\mu\text{m}$  diameter as measured by dynamic light scattering (Peters ALV 4000). Laser confocal microscopy (Zeiss LSM 510) was used to image the toluene droplets. The hydrophobic dye Nile red was added to stain the droplets selectively. The sizes of the bright spots shown in Figure 1 are governed by the convolution of the droplet size with the optical resolution of the microscope. A number-averaged droplet diameter  $d_n$  of 1860 nm was obtained, and the weight-averaged droplet diameter  $d_w$  was 1880 nm. The droplet sizes derived from the LSM images cor-

roborate the DLS result. Because not all droplets depicted in the confocal images are located exactly in the focal plane, the size distribution of the droplets derived from LSM micrographs is slightly broadened. (See Supporting Information Figure 1 for the size distribution of the droplets). However, the low polydispersity index ( $d_w/d_n$ ) of 1.011 clearly indicates that the emulsion droplets prepared through power ultrasonication were quite uniform.

Collision growth of the oil droplets is suppressed by the steric repulsion created by the surfactant at the oil-water interface. In some experiments, a small amount of dodecane was added to the toluene phase to prevent droplet growth by toluene exchange among droplets (i.e., Ostwald ripening<sup>21</sup>). The hydrophobe cannot diffuse from one droplet to another and creates an osmotic pressure within the droplets that counteracts the Laplace pressure. Hence, the costabilizer suppresses the growth of larger droplets at the expense of smaller ones. Measuring the turbidity as a function of time was used to follow the Ostwald ripening of the emulsions right after ultrasonication. These experiments showed that the droplet size was stable for at least 30 min if dodecane was added (Supporting Information Figure 2). However, if no dodecane was added, then the turbidity of the sample increased with time. This indicates an increase in the droplet size due to Ostwald ripening. Thus, it was essential to induce cluster formation right after emulsification unless a hydrophobe was added to keep the emulsion stable.

**Cluster Formation.** The self-assembly of the particles at the surface of the droplets was induced by the evaporation of toluene under reduced pressure using a rotary evaporator right after the preparation of the emulsion except for the emulsions containing dodecane (Figure 1). Because of the high boiling point of dodecane, the organic solvent was removed by overlaying with dodecane. Separation of the clusters by the number of building units was performed along the lines given in ref 13 using density gradient centrifugation. Here the concentration gradient was built from 5 and 10 wt % sucrose solutions using a gradient maker. Fractionation of the clusters by their sedimentation velocity was accomplished through centrifugation at 12 000 rpm for 30 min. The suspension was separated into six distinct bands after centrifugation (Figure 2). Clusters with the same number of spheres were isolated through a piercing unit (Kontron Instruments). After the removal of sucrose by dialysis against water, the cluster fractions were studied by field emission scanning electron microscopy (FESEM). The first band of the test tube shown in Figure 2 could be assigned to single particles. Additional bands consisted of particle doublets, triplets, tetrahedrons, triangular dipyrramids, and octahedrons (Figure 2). Only a few clusters made up of more than six spheres were observed by FESEM.



**Figure 2.** Fractionation by cluster size. The photograph displays a test tube containing a suspension of clusters after centrifugation in a density gradient. Six distinct bands were observed. Isolation of the fractions and subsequent FESEM analysis showed that these bands can be assigned to single particles (1), doublets (2), triplets (3), tetrahedrons (4), triangular dipyramids (5), and octahedrons (6). Fraction 7 contains clusters consisting of seven or more building blocks. A band is not visible because of the small quantity of large clusters. Scale bars are 200 nm.

Analytical disk centrifugation (CPS disc centrifuge CPS-24000) at 24 000 rpm was used to quantify the content of the clusters made up of the same number of particles. A gradient was prepared by layering eight sucrose solutions of decreasing density (8-2 wt %) upon one another. The bands that stem from clusters of one size could be resolved individually (Supporting Information Figure 3). Integration of the bands revealed that 51 wt % of the clusters are doublets, 23 wt % are triplets, 10 wt % are tetrahedrons, 6 wt % are triangular dipyramids, 4 wt % are octahedrons, and 6 wt % are larger clusters. There are still a large number of single particles in the suspension. Because the number of particles per droplet was kept low in order to obtain small clusters, the emulsion must consist of a large portion of droplets containing only one particle. However, single particles can be removed by density gradient centrifugation as discussed in conjunction with Figure 2.

Because the clusters are made up by spheres of 154 nm diameter, the cluster sizes were below 300 nm. Hence, the clusters were in the colloidal regime. Thus,

Brownian motion prevails over gravitational forces and suppresses the sedimentation of the clusters. In addition, the clusters are electrostatically stabilized by the amino groups at the surface of their building blocks. The stability of the cluster suspensions is corroborated by the high absolute value of their zeta potential of  $+37 \pm 5$  mV.

## CONCLUSIONS

Ultrasonic-induced emulsification was applied to the fabrication of finite assemblies of spherical particles. The smaller size of the emulsion droplets that is obtained through ultrasonication allows the fabrication of clusters with smaller diameters than those previously described. Moreover, the low polydispersity of the droplets helps to significantly narrow the distribution of the number of particles per droplet. Hence, large fractions of clusters built from less than six particles were obtained. This novel approach to cluster fabrication could further extend the potential use of assemblies from spherical particles of finite size.

**Acknowledgment.** We appreciate the help of Ingrid Otto and Marc Andre' Althoff during LSM and turbidity measurements. Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft within SFB 481 is gratefully acknowledged.

**Supporting Information Available:** Size distribution of the emulsion droplets. Turbidity of the emulsion over time. Diagram of the cluster distribution as obtained by disk centrifugation. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## REFERENCES AND NOTES

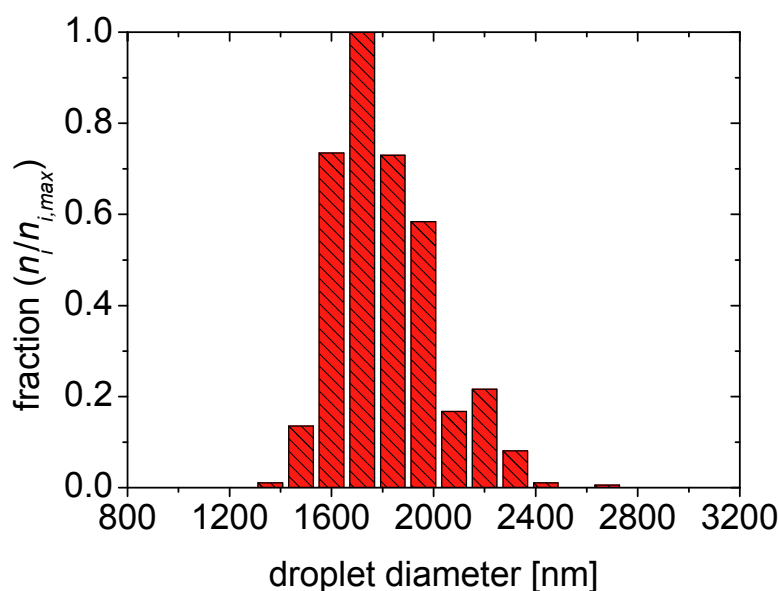
22. Binks, B. P.; Horozov, T. S. *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*; Cambridge University Press: Cambridge, 2006.
23. van Blaaderen, A. *Nature* **2006**, 439, 545.
24. Edwards, E. W.; Wang, D.; Möhwald, H. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, 208, 439.
25. Hong, L.; Cacciuto, A.; Luijten, E.; Granick, S. *Langmuir* **2008**, 24, 621.
26. Hong, L.; Cacciuto, A.; Luijten, E.; Granick, S. *Nano Lett.* **2006**, 6, 2510.
27. Lange, B.; Fleischhaker, F.; Zentel, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1291.
28. Egen, M.; Zentel, R. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2176.
29. van Blaaderen, A. *Science* **2003**, 301, 470.
30. Griesbeck, B.; Egen, M.; Zentel, R. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4023.

31. Leunissen, M. E.; Christova, C. G.; Hynninen, A.-P.; Royall, C. P.; Campbell, A. I.; Imhof, A.; Dijkstra, M.; van Roij, R.; van Blaaderen, A. *Nature* **2005**, *437*, 235.
32. Hynninen, A.-P.; Christova, C. G.; van Roij, R.; van Blaaderen, A.; Dijkstra, M. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 138308.
33. Russel, W. B. *Nature* **2003**, *421*, 490.
34. Manoharan, V. N.; Elsesser, M. T.; Pine, D. J. *Science* **2003**, *301*, 483.
35. Velev, O. D.; Furusawa, K.; Nagayama, K. *Langmuir* **1996**, *12*, 2374.
36. Velev, O. D.; Furusawa, K.; Nagayama, K. *Langmuir* **1996**, *12*, 2391.
37. Manoharan, V. N. *J. Solid State Chem.* **2006**, *139*, 557.
38. Kim, S.-H.; Lee, S. Y.; Yi, G.-R.; Pine, D. J.; Yang, S.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10897.
39. Yi, G.-R.; Thorsen, T.; Manoharan, V. N.; Hwang, M.-J.; Jeon, S.-J.; Pine, D. J.; Quake, S. R.; Yang, S.-M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1300.
40. Zerrouki, D.; Rotenberg, B.; Abramson, S.; Baudry, J.; Goubault, C.; Leal-Calderon, F.; Pine, D. J.; Bibette, J. *Langmuir* **2006**, *22*, 57.
41. Kim, S.-H.; Yi, G.-R.; Kim, K. H.; Yang, S.-M. *Langmuir* **2008**, *24*, 2365.
42. Landfester, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 896.
43. Landfester, K.; Bechtold, N.; Tiarks, F.; Antonietti, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5222.

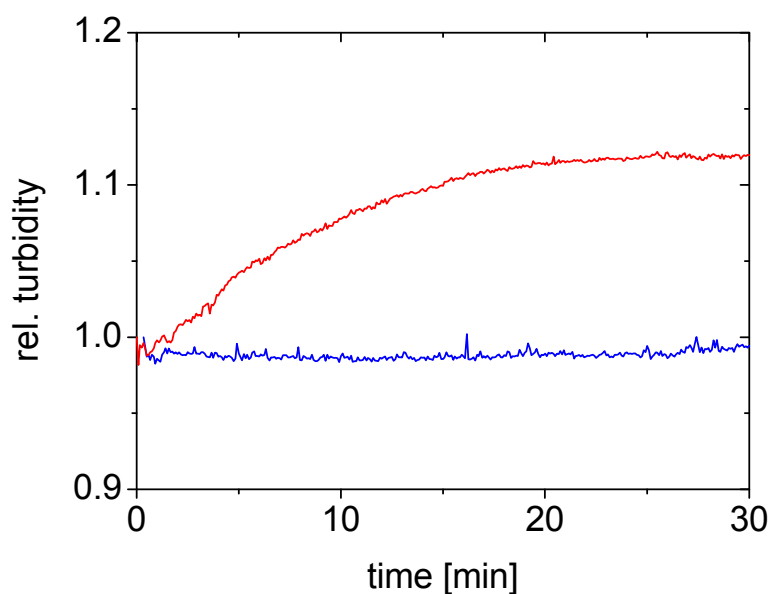
## Supporting Information for

# Preparation of Submicrometer-Sized Clusters from Polymer Spheres Using Ultrasonication

### Emulsion characterization

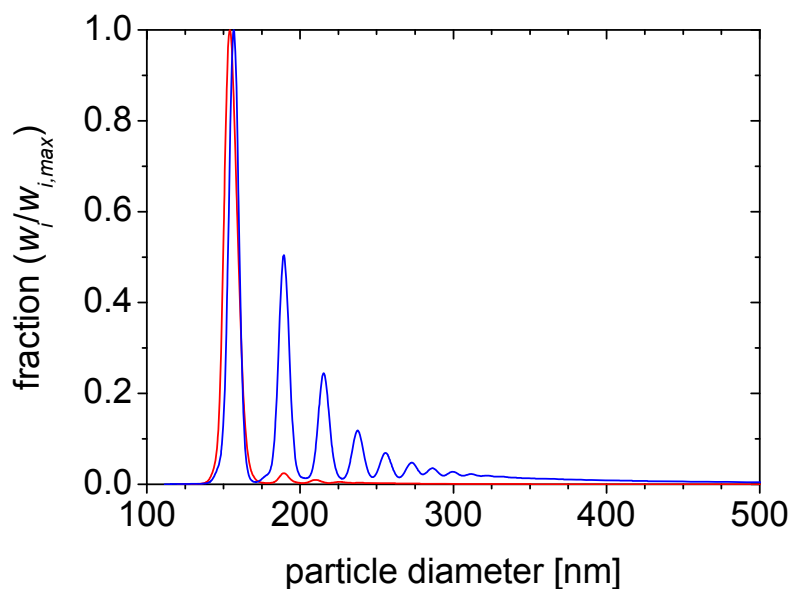


**Supporting Figure 1.** Size distribution of toluene droplets containing polystyrene particles at their surface: The distribution was derived from laser confocal micrographs (see Fig. 1) by counting 680 individual droplets. The number-averaged droplet diameter  $d_n$  was 1860 nm and the weight-averaged droplet diameter  $d_w$  was 1880 nm. The polydispersity index given as  $d_w/d_n$  was 1.011 which indicates a narrowly dispersed emulsion.



**Supporting Figure 2.** Turbidity of the toluene-in-water emulsion at 900 nm wavelength as the function of time, prepared in the presence (blue line) and absence of dodecane (red line): Addition of dodecane suppresses Ostwald ripening<sup>21</sup> and keeps the droplet size stable for at least 30 min after ultrasonication since a constant turbidity is observed.

### Cluster characterization



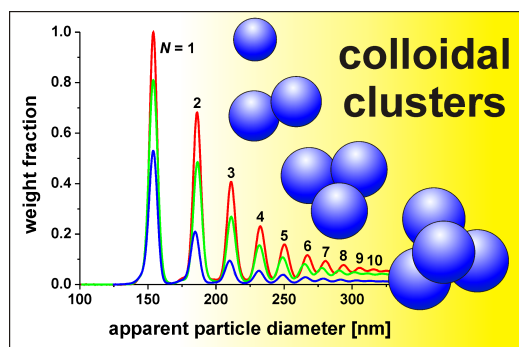
**Supporting Figure 3.** Distribution of the clusters as measured by analytical disc centrifugation: The well-separated peaks (blue line) correspond to single particles, particle doublets, triplets, tetrahedrons, triangular dipyrramids, octahedrons (from left to right). Only a small fraction of clusters consisting of six or more particles is observed. The distribution of the spherical building blocks (red line) shows that the content of random aggregates in the suspension is negligible.

# VI.

## Templated Assembly of Polymer Particles into Mesoscopic Clusters with Well-Defined Configurations

Claudia Simone Wagner, Bianca Fischer, Manuela May  
and Alexander Wittemann\*

*Physikalische Chemie I, Universität Bayreuth,  
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany*



Reprinted with permission from  
*Colloid & Polymer Science*, **2010**, 288 (5), pp 487 - 498.  
© 2010 Springer.

DOI: [10.1007/s00396-009-2169-y](https://doi.org/10.1007/s00396-009-2169-y)



**KEYWORDS:** colloidal clusters • latex particles • pickering emulsion • assembly • ultrasonication • disk centrifugation

## **ABSTRACT**

We report on the fabrication of colloidal clusters through the combination of spherical particles. Polystyrene latex particles bearing amino groups on their surface were used as building blocks of the clusters. Packing of these particles with diameters of 91 and 154 nm into assemblies with defined configurations was accomplished using narrow dispersed emulsion droplets as templates. The building blocks of the clusters adhered to the oil-water interphase due to the Pickering effect. Subsequent evaporation of the dispersed phase forced them to pack into small clusters. Addition of the particles via the dispersed phase led to higher yields of clusters than if the building blocks were added via the continuous phase. All clusters had well-defined configurations. Because the dimensions of these clusters were below 400 nm, the colloidal assemblies underlay Brownian motion, which resulted in stable suspensions. The number and yields of different species could be controlled via the concentration of the building blocks and surfactant within the emulsions. Moreover, the nature of the dispersed phase itself had a strong impact on the cluster formation. When cyclohexane was used as the dispersed phase, predominately, particle doublets and triplets were obtained. The use of toluene-in-water emulsions resulted into a broader spectrum of clusters of up to 12 constituents. Such clusters could satisfy the demand for particles with complex but defined shapes and special symmetries for the fabrication of novel hierarchically organized materials.

## **INTRODUCTION: preparation of particle clusters**

In recent years, the combination of spherical particles into complex hierarchically ordered architectures has evolved into an emerging field in modern colloid science.<sup>1,2</sup> Within this area, colloidal crystals have developed into a class of its own. Colloidal crystals present arrays of particles, which are ordered over a wide range in length. Under appropriate conditions, colloidal particles can spontaneously self-assemble into crystals, which are kept together by van der Waals interactions.<sup>3-5</sup> One can also prepare colloidal crystals layer-by-layer on planar surfaces.<sup>6</sup> Furthermore, ionic colloidal crystals could be prepared by the combination of positively and negatively charged particles in a solvent that moderates the interactions among the particles.<sup>7,8</sup> Applications of colloidal crystals include photonic band gap materials<sup>3,9-13</sup> and templates for the fabrication of membranes with defined pore sizes.<sup>14,15</sup>

Besides, rather extended structures, assemblies from spherical particles of finite size have received considerable interest because of their potential to open new avenues for complex particulate systems with unique rheological, optical, magnetic, or electric properties.<sup>1</sup> Colloidosomes, i.e., hollow capsules whose wall consists of colloidal particles, present one example for such aggregates.<sup>16-18</sup> Photonic supraballs present a further class of aggregates of finite size. They are assemblies from a large number of particles. The ordered arrangement of the constituents at their surface gives them photonic properties.<sup>19,20</sup>

Clusters consisting of a small number of either the same or different constituent spheres present the most intriguing class because they can be considered as colloidal analogues to small molecules.<sup>21-24</sup> Hence, alternative terms such as “colloidal molecules” or “patchy particles” were used to emphasize the fascinating potential of particle clusters.<sup>25</sup>

Atoms form covalent bonds when they join together into molecules. Unlike atoms, colloidal particles usually do not undergo directed interactions. Therefore, Granick and co-workers prepared microspheres having oppositely charged hemispheres. These particles spontaneously self-assemble into clusters of defined configurations because of their directional interactions.<sup>26</sup> However, such clusters present intermediates during formation of larger assemblies because there is no limitation to the size of clusters formed through electrostatic interactions.

Velev and co-workers developed an approach which allows the fabrication of assemblies of finite sizes from microspheres.<sup>23</sup> This method is based on the agglomeration of particles while adsorbed onto emulsion droplets. Solid particles adhere to the surface of emulsion droplets because the adsorption lowers the interfacial energy due to the Pickering effect.<sup>27-29</sup> Subsequent evaporation of the dispersed phase causes capillary forces, which pack the particles together. Pine and co-workers prepared micron-sized clusters by this technique.<sup>22</sup> These clusters have well-defined configurations, which are believed to result from an arrangement of the particles in regular polyhedra already at the droplet surface due to long-ranged dipole-dipole repulsion through the oil droplet and Coulomb interactions.<sup>30,31</sup>

An emulsion droplet carrying  $N$  particles on the surface results in a cluster of  $N$  constituent spheres. Hence, the statistical distribution of the particles onto the droplets is crucial to the dispersity of the resulting clusters. A broad size distribution of the droplets gives rise to a broad range of different clusters. The use of monodisperse emulsion droplets would limit the variance in number of particles per droplet. Nonetheless, this would not result in a single type of clusters because the distribution of the particles on the droplets is statistical, but it would significantly reduce the number of resulting species and thus, increase the yield of distinct clusters.

Only few studies have been devoted to the preparation of particle assemblies from monodisperse droplets up to now. One approach is to prepare the droplets one by one using a micropipette<sup>19</sup> or a microfluidic device.<sup>32</sup> Droplets made by this method have diameters of several tens of micrometers. Therefore, assemblies consisting of a large number of particles such as the photonic supraballs previously described can be prepared from droplets of these dimensions.<sup>19</sup>

Bibette and co-workers presented a first approach towards small clusters from narrow dispersed Pickering emulsion droplets. Shearing of a macroemulsion of polydisperse droplets bearing 1.2  $\mu\text{m}$  silica particles at their surface in a Couette apparatus allowed the preparation of narrow dispersed droplets carrying a small number of particles. Hence, this led to large yields of particle doublets, triplets, and quadruplets.<sup>24</sup>

Recently, we developed a novel route towards small clusters, which is based on the miniemulsion technique.<sup>33</sup> Narrow dispersed toluene droplets with 1.9  $\mu\text{m}$  in diameter, onto which a small number of 154 nm sized crosslinked polystyrene particles was bound, were obtained by emulsification through high-power ultrasonication. Clusters of less than six constituent spheres and overall dimensions below 400 nm could be prepared. Hence, this approach, which combines small emulsion droplets with smaller spherical particles, allows the fabrication of clusters with overall dimensions that are much smaller than the clusters described so far. Because their dimensions are in the colloidal regime, such clusters are stabilized by Brownian motion, which prevails over sedimentation.<sup>34</sup>

Here, we present a detailed study of the formation of colloidal clusters along the basic principle given in ref 33. The paper is organized as follows: The first part is devoted to the influence of the concentrations of emulsifier and constituent spheres on the total yield of clusters as well as on the yields of the individual cluster species together with their configurations. In the second part, experiments in which the constituents were either added via the dispersed oil phase or the continuous aqueous phase are compared in terms of cluster yields. Whereas, the previous sections highlight the preparation of clusters from toluene-in-water emulsions, the last section describes the fabrication of colloidal clusters of less than four constituents from cyclohexane-in-water emulsions.

## EXPERIMENTAL

**Chemicals.** Styrene (Sigma-Aldrich) was purified by washing with 10 wt % NaOH solution, drying over  $\text{CaCl}_2$ , and distillation under reduced pressure. Divinylbenzene (DVB, 80 %, Merck) was passed through an inhibitor remover (Aldrich) column before use. Aminoethylmethacrylate hydrochloride (AEMH, Polysciences), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, Merck),  $\alpha,\alpha'$ -azodiisobutyramidine dihy-

drochloride (V-50, Fluka), toluene (Riedel-de Haën), cyclohexane (Riedel-de Haën), Pluronic® F-68 (Sigma), Tween® 80 (Fluka), Nile red (Fluka), sucrose (Fluka), and glycerol (Merck) were of analytical grade and used as received. De-ionized water obtained from a reverse osmosis water purification system (Millipore Academic A10) was used throughout the experiments.

**Amino-modified polystyrene latex particles.** The polymer latex particles (L1 and L2) used as building blocks of the clusters were prepared by emulsion polymerization of styrene with DVB (5 mol % relative to styrene) as the cross-linking agent, AEMH (3 mol % relative to styrene) as the comonomer, CTAB as the emulsifier, and V-50 as the initiator (Table 1). The reaction was carried out at 80 °C under a nitrogen atmosphere and continuous stirring at 320 rpm for 6 h. Purification of the latex particles was accomplished by exhaustive ultrafiltration against water. The size and the size distribution of the spherical particles were determined by dynamic light scattering (DLS), transmission electron microscopy, and differential centrifugal sedimentation (DCS). The particles can be regarded as monodisperse because their polydispersity index given as the weight-average diameter divided by the number-average diameter is less than 1.01. The zeta potential of the particles bearing amino groups on their surface is above + 60 mV (Table 1).

**Cluster fabrication from oil-in-water emulsions.** The combination of the amino-modified polystyrene spheres into clusters was accomplished through the agglomeration of the latex spheres adsorbed onto toluene or cyclohexane droplets. The building blocks of the clusters were either added via the oil or the aqueous phase.

**Addition of the building blocks via the dispersed (toluene) phase.** The preparation was performed along the lines given in ref 33. Briefly, a part of the aqueous suspension of the cross-linked polystyrene particles was freeze-dried and resuspended in toluene at concentrations of 1 to 4 wt % by ultrasonic homogenization. Three milliliters of these suspensions were added to 27 mL aqueous solutions of Pluronic® F-68 of different concentrations (0.25, 0.5, and 1 wt %). Emulsification was accomplished in a rosette cell (Bandelin RZ 3) through ultrasonication under ice-cooling using a high-shear homogenizer (Bandelin Sonoplus HD 3200, 200 W, probe KE 76). Three sonication steps, each for 5 min with 2 min rest in between, were performed at 30 % amplitude and a frequency of 20 kHz. Packing of the particles into clusters was induced by evaporation of the toluene using a rotary evaporator (Heidolph Laborota 4000 efficient).

**Addition of the building blocks via the continuous (water) phase.** Suspensions (0.4, 0.8, and 1.2 wt %) of L2 particles in 0.5 wt % aqueous solution of Pluronic® F-68 were prepared. To 27 mL of these suspensions, 3 mL toluene was added. Emulsification and evaporation of toluene were performed as mentioned above.

**Table 1.** Preparation and important parameters of polystyrene latex particles.

	L1	L2
styrene	357.3 g	250.3 g
AEMH	17.1 g	12.0 g
DVB (80 %)	27.9 g	19.5 g
CTAB	6.25 g	1.21 g
V-50	1.41 g	0.98 g
water	1437 g	1031 g
$d_n^a$	91 nm	154 nm
$d_w / d_n^b$	1.002	1.004
zeta potential	+ 73 mV	+ 66 mV

<sup>a</sup> number-average diameter as derived from TEM micrographs by counting more than 500 particles

<sup>b</sup> polydispersity given as the weight-average diameter  $d_w$  divided by the number-average diameter  $d_n$

**Cluster from cyclohexane-in-water emulsions.** Suspensions of 108 and 324 mg L2 particles in 1 wt % Tween® 80 solution were prepared. Cyclohexane (9.1 mL) was added to 27 mL of each suspension. Right after sonication for 10 min at 30 % amplitude, the dispersed phase was removed under reduced pressure.

**Cluster separation.** Fractionation of the suspensions into clusters of the same number of constituents was accomplished through density gradient centrifugation.<sup>22</sup> Concentration gradients were built from 9 wt % and 20 wt % aqueous glycerol solutions using a gradient maker. The clusters of different sizes were separated by their sedimentation velocity during centrifugation at 12 000 rpm for 75 min (Kontron Instruments Centrikon T-1080, Sorvall Surespin 630 rotor). The cluster fractions were isolated through a piercing unit (Kontron Instruments). Glycerol was removed by exhaustive dialysis against water. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) was used to specify size and configuration of the clusters within each individual fraction.

**Laser scanning confocal microscopy.** The emulsion droplets were stained with the hydrophobic dye Nile red. Laser scanning confocal microscopy (LSCM) micrographs were recorded on an inverted confocal laser scanning microscope (Zeiss LSM 710, 63 × oil objective) equipped with an argon gas laser (excitation wavelength 514 nm). Scans at a resolution of 1,204 × 1,204 pixels were taken in the line-averaging mode. Micrographs were analyzed by the LSM software (Zeiss ZEN 2008).

**Field emission scanning electron microscopy.** FESEM specimen were prepared by drying one drop of a highly diluted suspension on a clean silicon wafer (CrysTec) at room temperature and coating with a platinum layer of 2 nm thickness using a sputter coater (Cressington 208HR) to make the specimen conductive. Micrographs were recorded on a LEO Gemini microscope (Zeiss) equipped with a field emission cathode operating at 3-5 kV, which corresponds to a lateral resolution of 2 nm.

**Differential centrifugal sedimentation.** The content of the clusters of the same number of constituents was determined by DCS using a disk centrifuge (CPS Instruments CPS-24000). A detailed description of this analytical technique is given in ref 35. Within a rotating hollow disk (24 000 rpm), a gradient was prepared by layering eight sucrose solutions of decreasing density (8 wt % to 2 wt %) upon one another. Placed on the top of the gradient was 0.1 mL of a 0.5 wt % cluster suspension. The distribution of the clusters is obtained by measuring the time required for the different species to reach a known position within the gradient. The concentration at this position and time was measured by light absorption at 405 nm. DCS has an excellent resolution, which allowed resolving the peaks that stem from clusters of one size individually. Integration of the peaks gave the content of the different cluster species within the suspension.

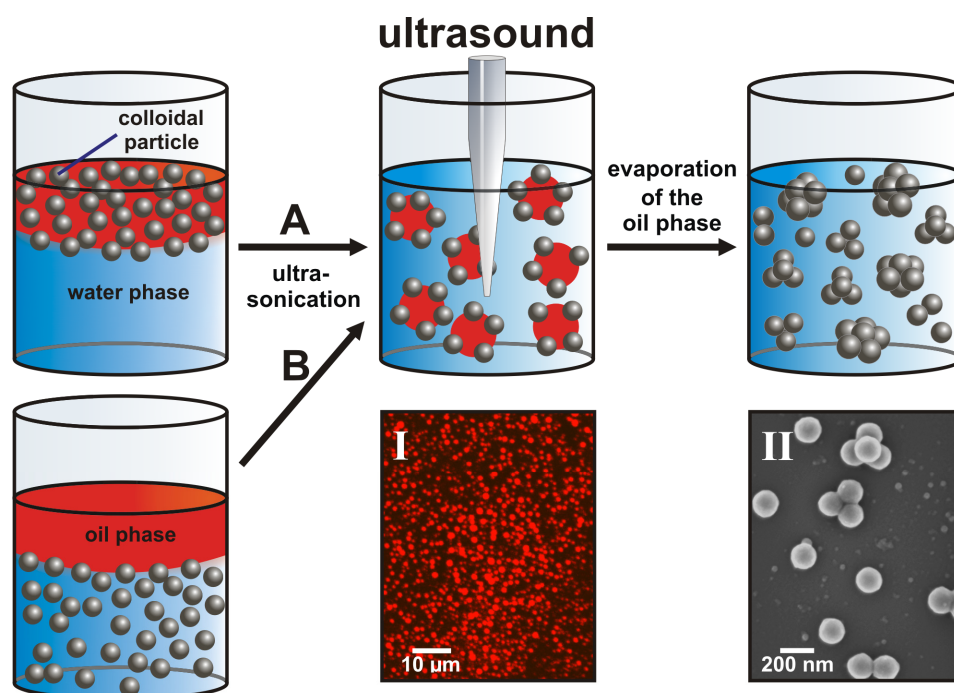
**Further methods.** DLS measurements of the emulsion droplets and the constituent spheres of the clusters were performed at 25 °C on an ALV-4000 (Peters-ALV) light scattering goniometer equipped with a He-Ne laser, which provides a wavelength of 632.8 nm and an ALV-5000 Multiple Tau Digital Correlator (Peters-ALV). The results were not depended on the scattering angle because of the low dispersity of the droplets.<sup>33</sup> Hence, the autocorrelation functions could be recorded at a fixed scattering angle of 90 °C. Hydrodynamic radii were obtained from a cumulant analysis of the correlation functions.<sup>36</sup>

Electrophoretic mobilities ( $u$ ) of the building blocks of the clusters were measured on a Malvern Zetasizer Nano ZS and converted into zeta potentials ( $\zeta$ ) via the

Smoluchowski equation ( $\zeta = u\eta/\varepsilon_0\varepsilon$ , where  $\eta$  denotes the viscosity and  $\varepsilon_0\varepsilon$  the permittivity of the suspension).

## RESULTS AND DISCUSSION

**Preparation of colloidal clusters.** The fabrication of the clusters was carried out along the lines given in Figure 1. Two different routes were used to investigate how addition of the building blocks via either the dispersed oil phase or the continuous aqueous phase affects the formation of the clusters from oil-in-water emulsions.



**Figure 1.** Preparation of particle clusters using emulsion droplets as templates: In route A, the building blocks of the clusters were suspended in toluene and added to an aqueous solution of an emulsifier, whereas, in route B the constituent spheres were added via the aqueous phase. In both cases, the samples were emulsified through powerful ultrasonication using a highshear device. This resulted in narrow dispersed emulsion droplets carrying the particles on their surface (I: LSCM micrograph of the Pickering droplets). Packing of the particles into clusters was achieved by gentle evaporation of the oil (toluene or cyclohexane) phase (II: FESEM micrograph of colloidal clusters).

**Emulsification by ultrasound.** Route A in Figure 1 is based on the approach described in ref 33. Here, the spherical building blocks of the clusters were suspended in toluene. Because of the hydrophilic surface of the building blocks, ultrasonication was used to obtain homogeneous suspensions. An aqueous solution of the emulsifier Pluronic® F-68 was overlaid with a suspension of the particles in toluene. Emulsification was accomplished through ultrasonication. An ultrasonic

horn was dipped into the sample so that the end of the sonotrode was touching the oil-water interphase. This procedure in combination with the geometry of the rosette vessel used ensured efficient mixing of the two phases immediately after sonication. Several mechanisms of droplet formation and droplet rupture by ultrasound were described in the literature.<sup>37,38</sup> Among those, acoustic cavitation is considered as the most important one. Ultrasonication of the emulsion causes cavities within the emulsion. These cavities collapse when they gain a critical size. This causes pressure waves in the vicinity of the emulsion droplets, which rupture the droplets into smaller ones until a steady state of fusion and fission processes is attained.<sup>37</sup> The steady state is characterized by narrow dispersed emulsion droplets.<sup>33</sup> In route B in Figure 1, the particles were suspended in the aqueous solution of the emulsifier. The aqueous suspension was then overlaid with toluene. The emulsification through ultrasound was performed as mentioned above.

**Size of the templation emulsion droplets.** The average size of the emulsion droplets presents a crucial parameter in the preparation of particle clusters. Given a fixed volume of the oil phase, a reduction of the average droplet size raises the number of droplets in the emulsion. This in turn reduces the average number of building blocks per droplet and thus, the size of the resulting clusters if the total number of particles is kept the same.

Measuring the droplet size by light scattering or microscopic techniques is difficult because dilution of the emulsions could alter the droplet size.<sup>38</sup> In order to minimize this effect, the emulsions were diluted with oil-saturated water. However, even in this case, slight changes of the droplet size cannot be excluded.<sup>39</sup> Moreover, the droplets might grow with time due to coalescence or Ostwald ripening.<sup>37</sup> Fusion of the droplets after sonication was suppressed by the addition of the emulsifier, which gives the droplets steric stabilization against collision growth. Ostwald ripening, i.e., droplet growth via oil diffusion and subsequent dissolution of small droplets due to their high Laplace pressure, could be suppressed by the addition of a hydrophobe such as dodecane. The hydrophobe cannot diffuse through the water phase from one droplet to another. Hence, the osmotic pressure of the hydrophobe within the droplet would increase upon droplet shrinkage. This keeps the droplet size stable. Recent measurements of the turbidity of emulsions revealed that adding dodecane is an efficient way to prevent Ostwald ripening of the droplets used in this study.<sup>33</sup> However, we did not add dodecane to the emulsions used for cluster preparation because dodecane cannot be removed during evaporation of the oil phase. In order to keep the time in which the emulsion can undergo Ostwald ripening as short as possible, the evaporation of the oil phase was performed right after sonication. To get a rough estimate of the droplet size, emulsions stabilized by dodecane and without the hydrophobe were prepared. Table 2



shows the droplet sizes obtained by DLS. The formation of narrow dispersed droplets through ultrasonication was corroborated by CONTIN analysis of the autocorrelation functions.<sup>40</sup> The polydispersity given as the weight-average diameter divided by the number-average droplet diameter is less than 1.01. This is in full accord with previous results by LSCM.<sup>33</sup> Hence, all further DLS measurements could be performed at a fixed scattering angle of 90 °C.

The effect of the low quantity of dodecane on the droplet diameter should be negligible. Hence, the size of the droplets stabilized against Ostwald ripening should be characteristic to the droplets during ultrasonication. Increasing the emulsifier concentration allows stabilization of a larger oil-water interphase and thus, gives rise to smaller droplets.<sup>41</sup> The formation of more but smaller droplets should decrease the average number of constituents of the resulting clusters. This will be discussed below.

**Table 2.** Hydrodynamic diameters of the oil droplets prepared in the presence and absence of dodecane as obtained by DLS.

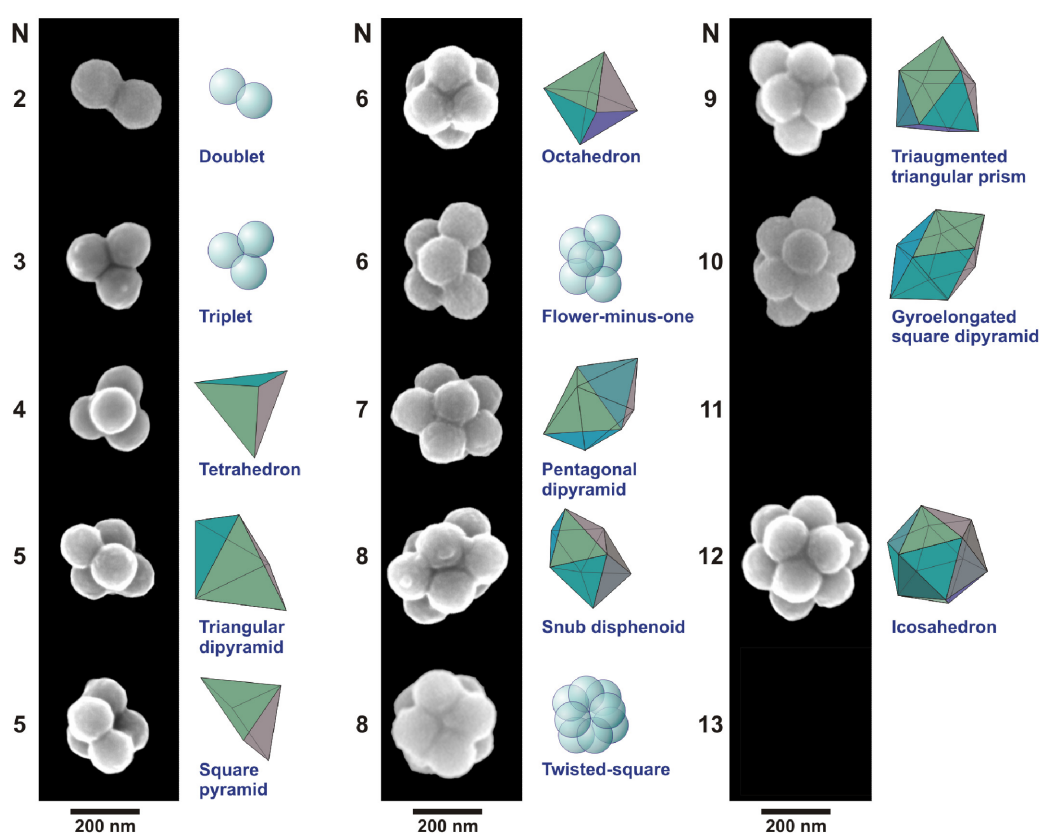
oil phase	continuous aqueous phase	droplet diameter	
		with dodecane	without dodecane
toluene	0.25 wt% Pluronic® F-68	824 nm	1290 nm
toluene	0.5 wt% Pluronic® F-68	455 nm	1274 nm
toluene	1 wt% Pluronic® F-68	325 nm	1083 nm
cyclohexane	1 wt% Tween® 80	437 nm	532 nm

The size of the emulsions without dodecane was determined 2 min after sonication. Already, in this short time, a significant increase of the droplet size is observed due to Ostwald ripening (Table 2). This is in accord with the observed increase of the turbidity of the emulsions.<sup>33</sup> Because of the short delay in time between sonication and evaporation of the oil phase, the size of the unstabilized droplets might be more appropriate to estimate the size of the droplets just before the assembly into clusters.

The LSCM micrographs shown in Figs. 1 and 7 give complementary information on the droplet size. Micrographs of the droplets could be only taken if no dodecane was added to the emulsion. In the presence of dodecane, the droplets diffused too fast to map them because they are smaller than the unstabilized droplets (Table 2). The size of the unstabilized droplets measured by DLS was lower but of the same order than the droplet size of 1 860 nm derived from the LSCM micrographs. This is because DLS measures the size of the droplets in the bulk, whereas, in LSCM, one records the less mobile fraction of droplets near the microscope slide.

These droplets might be larger than droplets in the bulk because larger droplets have a higher tendency to float towards the cover slide.

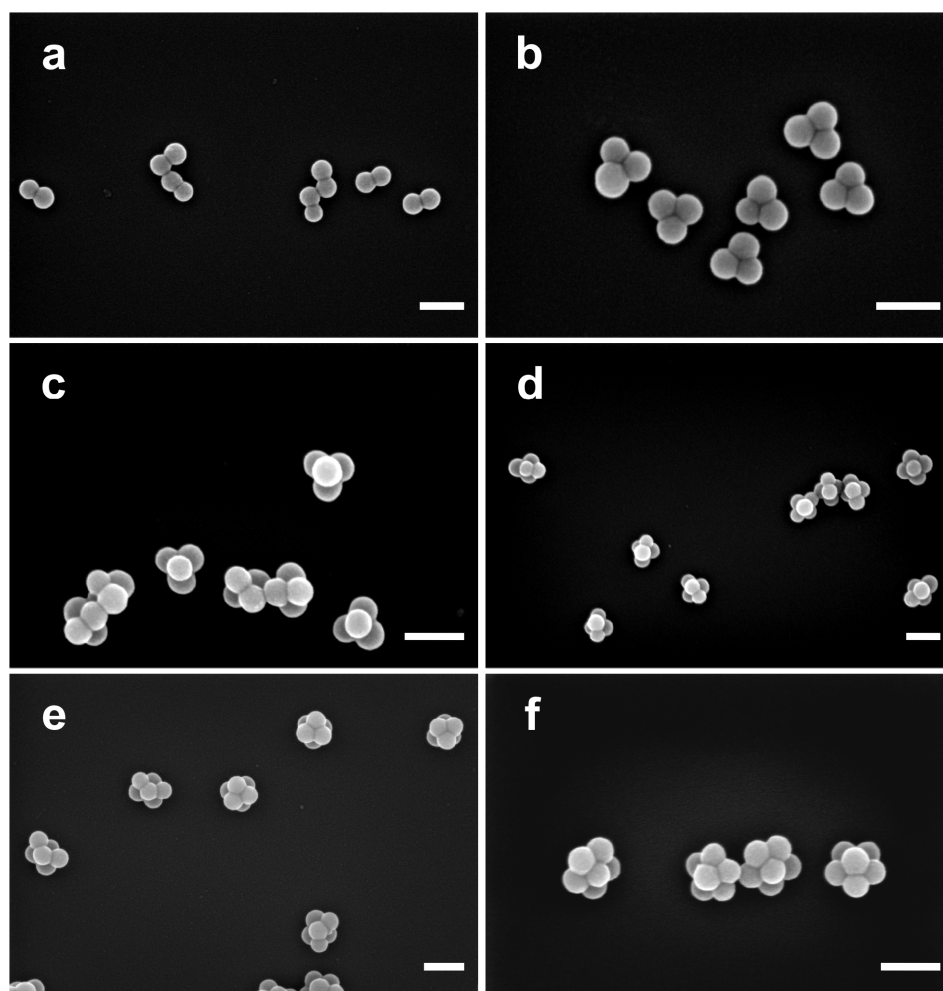
**Morphologies of the clusters.** An ordered arrangement of the particles at the droplet surface due to Coulomb and dipole-dipole repulsions results in clusters with well-defined configurations after evaporation of the dispersed oil phase.<sup>31</sup> Clusters made up from two to 12 constituents were found in the suspensions. However, only few clusters of eight and more building blocks were found by FESEM. The low quantity of large clusters was corroborated by the DCS analyses, which are discussed below.



**Figure 2.** Synopsis of all configurations observed for clusters, which were prepared from toluene-in-water emulsions:  $N$  denotes the number of constituent spheres (L2 particles) of the clusters. For  $N \leq 4$  and  $N = 7$ , clusters of the same  $N$  showed one specific configuration, whereas, for  $N = 5$ , 6, and 8, two different configurations were observed. Only few clusters were composed of more than eight constituents.

Figure 2 gives an overview of the individual cluster morphologies obtained from toluene-in-water emulsions. Most of them are based on regular polyhedra. This is in accord with earlier observations on micron-sized clusters.<sup>22</sup> Clusters of two to four constituents can only assume one specific configuration when fabricated from a spherical template. In fact, solely particle doublets, triplets, and tetrahedrons

were found. For this reason and because such clusters are obtained in large amounts, they could be used as model systems to study the dynamics of particles with complex shapes.<sup>34</sup> Clusters of five constituents had two different configurations, i.e., the triangular dipyramid and the square pyramid. In addition to the octahedron, a second configuration was frequently found for clusters of six constituents. This species with  $C_{2v}$  symmetry in Schönflies notation<sup>42</sup> has the same shape as the pentagonal dipyramidal clusters ( $D_{5h}$ ) made from seven particles except that one building block in the horizontal plane is absent (“flower-minus-one” configuration in Figure 2). Two specific configurations were found again for clusters of eight constituent spheres. The formation of different compact morphologies in specific cases ( $N = 5, 6$ , and  $8$ , where  $N$  is the number of constituents) must result from similar energetic arrangements of five, six, and eight particles at the droplet surface.



**Figure 3.** Fractionation into clusters of the same  $N$  was accomplished through centrifugation in a density gradient: **a** particle doublets ( $N = 2$ ); **b** triplets ( $N = 3$ ); **c** tetrahedrons ( $N = 4$ ); **d** pentagonal dipyramids and square pyramids ( $N = 5$ ); **e** octahedrons and “flower-minus-one” assemblies ( $N = 6$ ); and **f** pentagonal dipyramids ( $N = 7$ ). The clusters were built up from L1 particles. Scale bars are 200 nm.

Except for  $N = 5$ , 6, and 8, the morphologies of the micron-sized clusters prepared by Pine and co-workers were identical to those shown in Figure 2. These configurations based on regular polyhedra present favorable packings of spheres because they minimize the second moment of the mass distribution.<sup>22</sup> For  $N = 5$ , 6, and 8, we observed compact morphologies, i.e., square pyramid, “flowerminus-one,” and twisted square configurations, in addition to assemblies based on regular polyhedra. Yang and co-workers could self-assemble silica particles into square pyramids and twisted square structures as well.<sup>43</sup> Brenner and co-workers predicted both the octahedral and the “flower-minus-one” configuration as ground states in the packing of six hard spheres with short range attractions, whereas, square pyramids ( $N = 5$ ) and twisted squares ( $N = 8$ ) are not minimal energy clusters of hard spheres.<sup>44</sup> Remarkably, besides the present study, there is only one other study that gives experimental evidence on the “flower-minus-one” configuration so far. Granick and co-workers found clusters with this configuration as intermediates during the electrostatically driven aggregation of microspheres having oppositely charged hemispheres.<sup>26</sup>

The clusters could serve as building blocks with complex shape and special symmetries to build up novel hierarchical organized materials. For this purpose, the mixture of different species has to be separated into fractions of uniform clusters. This can be accomplished through density gradient centrifugation.<sup>33</sup> In this technique, the different clusters are separated by their sedimentation velocity, which depends on the cluster size. Figure 3 shows FESEM micrographs of the cluster fractions. The clusters were prepared from the L1 particles with a diameter of 91 nm. The small size of the particles results in small absolute differences in the mass between clusters of  $N$  and  $N + 1$  constituents. However, this did not present an obstacle in the preparation of suspensions of clusters with the same number of constituents (Figure 3).

**Clusters obtained from toluene-in-water emulsions.** All Pickering emulsions described in this section were prepared from 3 mL toluene and 27 mL aqueous solution of Pluronic® F-68. The amounts of particles added to the emulsions refer to these quantities.

**Effect of the concentration of the building blocks.** The concentration of the spherical building blocks within the Pickering emulsion has a decisive impact on the average number of constituents of the clusters. If  $N$  particles are bound to a specific droplet, a cluster of  $N$  constituents will result from this droplet, provided that droplet fusion by collision is suppressed by the protective layer of the emulsifier on the droplet surface. To ensure the latter point, all experiments in this section were performed at the highest Pluronic® F-68 concentration of 1 % used in

this study. Because DLS measurements showed that within the limits of experimental errors the sizes of toluene droplets loaded with and without particles did not differ, the experimental observations discussed below depend solely on the concentration of particles within the Pickering emulsion.

**Table 3** Weight percentages of the clusters made up of  $N$  constituents within the suspensions: The clusters were assembled from L2 particles at the surface of toluene droplets. Experimental parameters are the concentrations of the building blocks and the emulsifier (Pluronic® F-68). Moreover, the constituents were added either through the dispersed toluene or the continuous water phase.

	particles in toluene			particles in toluene			particles in water		
F-68 (wt %)	1.0			0.25	0.5	1.0	0.5		
L2 (mg)	26	53	108	108			108	216	324
$N = 1$	71.0	53.5	50.2	26.3	29.2	50.2	53.2	40.6	33.3
$N = 2$	16.4	23.9	22.5	17.7	19.0	22.5	18.7	20.5	20.2
$N = 3$	5.0	11.9	10.0	12.3	13.7	10.0	8.2	10.2	11.2
$N = 4$	2.3	4.4	4.6	7.1	8.2	4.6	4.1	5.6	6.3
$N = 5$	1.1	1.9	2.4	5.3	5.6	2.4	2.7	3.6	4.1
$N = 6$	-	1.3	1.7	4.0	3.8	1.7	2.0	2.6	2.9
$N = 7$	-	-	1.3	2.9	2.6	1.3	1.3	2.1	2.3
$N = 8$	-	-	1.0	1.9	2.1	1.0	1.2	1.6	1.8
$N = 9$	-	-	-	1.8	1.5	-	1.0	1.3	1.5
$N = 10$	-	-	-	-	-	-	-	0.9	1.2
$R^a$	4.2	3.1	6.3	20.7	14.3	6.3	7.6	11.0	15.2
$C^b$	29.0	46.5	49.8	73.7	70.8	49.8	46.8	59.4	66.7

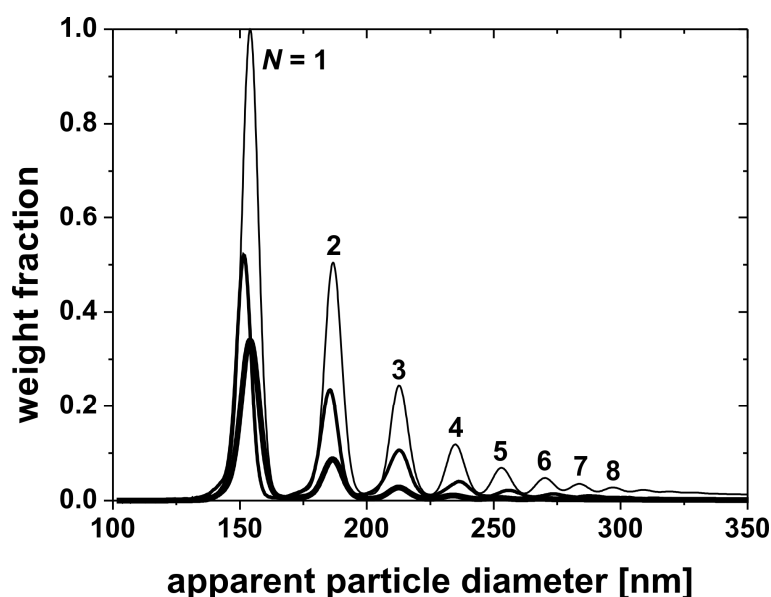
<sup>a</sup>  $R$  denotes all clusters which cannot be resolved as individual peaks in the DCS measurements

<sup>b</sup>  $C$  is the total yield of clusters in respect to the number of constituents added

Figure 4 displays differential size distributions of the clusters obtained by DCS at different amounts of building blocks added via the toluene phase. DCS provides an excellent resolution because the clusters made up of the same number of constituents could be resolved as individual peaks. At the lowest amount of particles used, i.e. 26 mg, only clusters consisting of up to five constituent spheres were observed. Integration of the individual peaks gives the contents of the clusters of the same  $N$  (Table 3). A large fraction of single particles was found in the cluster suspension. The yield of clusters is only 29 wt % in this case. Hence, a large number of droplets confined only one single particle at their interphase because of the low concentration of particles within the emulsion.

Doubling the amount of building blocks to 53 mg increases the average number of particles per droplet. In this case, clusters made up of six constituents were found in addition to smaller clusters. Moreover, a larger total yield of clusters of 46.5 wt % as compared to single particles was obtained. The yield of clusters could be further enhanced to 49.8 wt % when the amount of building blocks was raised to 108 mg. Clusters of up to nine constituents could be resolved by DCS (Figure 4).

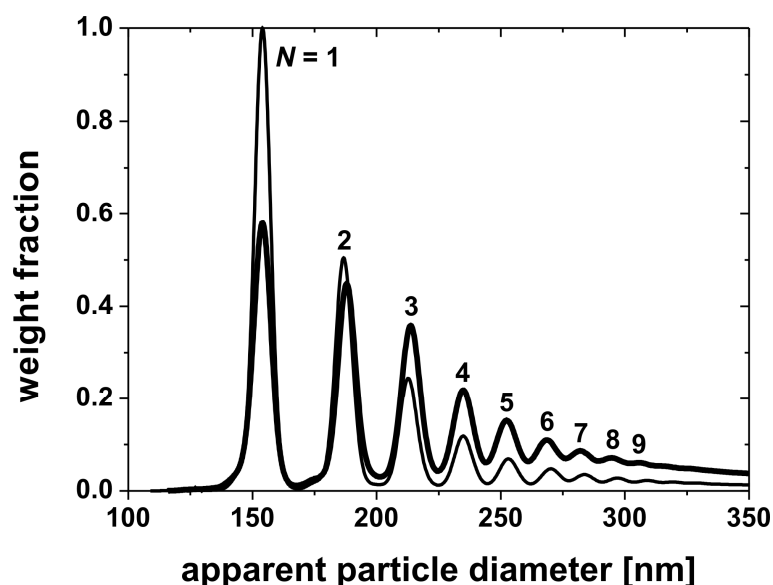
DLS measurements showed that the diameter of the L2 particles increases from 154 nm to 240 nm when transferred from water to toluene. The swelling of the cross-linked polystyrene particles leads to high volume fractions even at moderate weight fractions. Thus, it was not possible to get homogeneous suspensions of concentrations higher than 4 wt % (108 mg L2 particles dispersed in 3 mL toluene), which corresponds to 13 vol %. Hence, the cluster yield could not be improved further as long as the average size of the droplets is kept the same.



**Figure 4.** Effect of the amount of building blocks added via the toluene phase on the distribution of the resulting clusters: 26 mg (bold), 53 mg (semi-bold), and 108 mg L2 particles (thin line). Each of the wellseparated peaks corresponds to clusters of the same  $N$ . The peak areas give the content of the different cluster species within the suspension. Raising the number of building blocks particularly favors the formation of clusters.

**Effect of the emulsifier concentration.** Besides the concentration of the building blocks, the emulsifier concentration presents a second important parameter in cluster fabrication. Formation of larger toluene droplets, while the total volume of toluene and the number of particles are kept constant, increases the average number of confined particles per droplet. Table 2 shows that the droplet size can be increased by reducing the Pluronic® F-68 concentration. This in turn might be

used to further decrease the number of remaining single particles in favour of higher yields of clusters. Clusters were prepared at Pluronic® F-68 concentrations of 0.25, 0.5, and 1 wt %. In each experiment, 108 mg L2 particles were added to the toluene phase. Figure 5 shows the differential size distributions of the resulting clusters. The total yield of clusters was significantly higher at low emulsifier concentration. For example, lowering the Pluronic® F-68 concentration from 1 wt % to 0.25 wt % allowed raising the total cluster yield from 49.8 wt % to 73.7 wt % (Table 3).



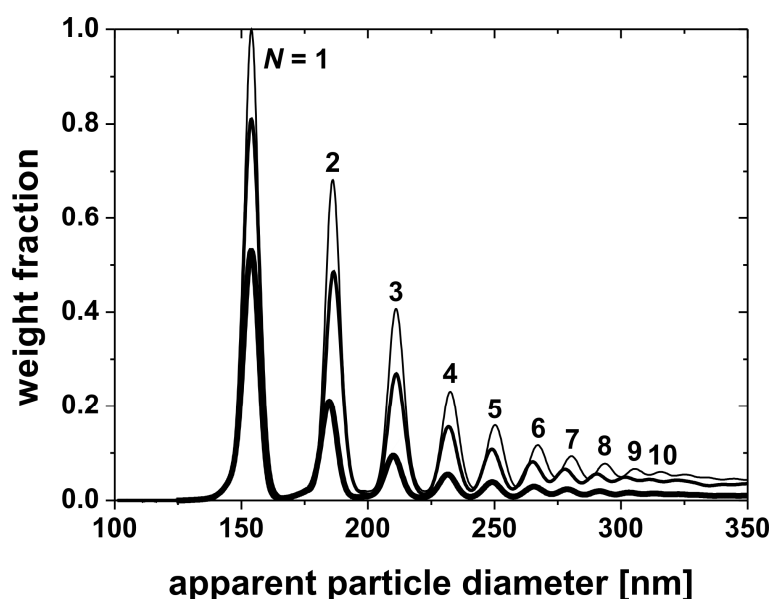
**Figure 5.** Effect of the emulsifier concentration on the preparation of clusters from toluene-in-water emulsions and L2 particles: 0.5 wt % (bold) and 1 wt % (semi-bold line). Increasing the concentration emulsifier enhances the yield of clusters while the amount of remaining single particles is significantly decreased.

Lowering the emulsifier concentrations has two different effects: (1) The total oil-water interphase is reduced and (2) the stability of the emulsion droplets against collision growth is decreased. Both effects result in larger droplets. This enhances not only the total yield of clusters but also broadens the spectrum of clusters (Figure 5). In this case, considerable amounts of clusters made from up to nine constituent spheres were observed. Hence, a trade-off between the total cluster yield and the yields of small clusters ( $N < 3$ ) is crucial in order to get high yields of clusters of one specific size (Table 3).

**Addition of the constituents via the dispersed or the continuous phase.** As mentioned above, the upper limit of building blocks that can be added to the Pickering emulsion via the 3 mL of toluene is 108 mg. However, provided that the

particles have a strong affinity to the oil-water interphase, they could be also added through the continuous water phase.

For this purpose, two different Pickering emulsions were prepared through emulsification of 3 mL toluene and 27 mL 0.5 wt % Pluronic® F-68 solution. L2 particles (108 mg) were used in each experiment. In the first experiment, the particles were dispersed in toluene as done before, whereas, in the second experiment, a suspension of L2 particles in Pluronic® F-68 solution was prepared. After removal of toluene, the size distributions of the clusters were recorded by DCS. Regardless of the phase in which the building blocks were dispersed, clusters of up to nine constituents were observed (Table 3). Hence, despite the hydrophilic surface of the particles, they have a marked affinity to adhere at the oil-water interphase, which is the prerequisite to obtain clusters. For the particles used, this affinity is not solely due to the Pickering effect. At the toluene-water interphase, the cross-linked polystyrene particles are partially swollen, which should enhance binding to toluene droplets.



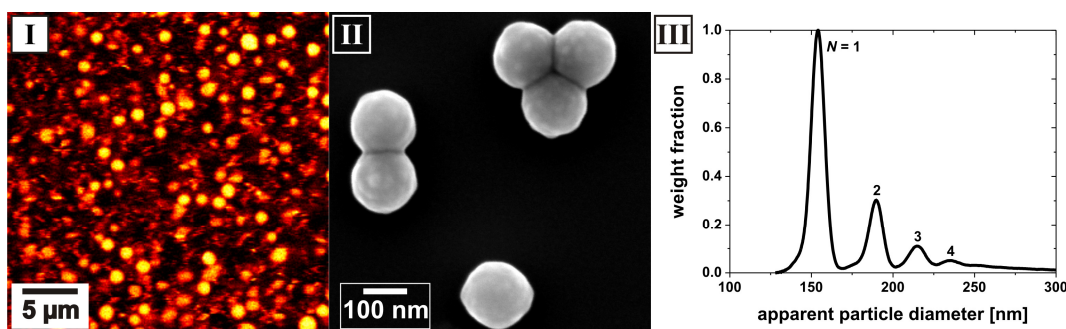
**Figure 6.** Addition of the building blocks via the continuous water phase during cluster preparation: 108 mg (bold), 216 mg (semi-bold), and 324 mg L2 particles (thin line). Clusters were also obtained when the particles were predispersed in the water phase instead of the toluene phase, which confirms that the particles tend to adhere at the toluene–water interphase, regardless in which phase they were initially suspended.

Migration of the particles between the dispersed and the continuous phase would lead to the same yields of clusters, which is not the case. If the particles are added via the continuous water phase instead of the dispersed toluene phase, the yields of all cluster species were significantly lower. In total, 46.8 wt % clusters



were obtained, whereas, addition of the particles via toluene resulted in 70.8 wt % clusters (Table 3). All particles confined to droplets, regardless if bound to the surface or dispersed within the droplets, become part of clusters except if they are the only particle confined by a droplet. Moreover, the average size of the droplets should not differ much in both experiments. Swelling of the droplets due to the confinement of a small number of particles does not result in a drastic increase of the droplet size. Hence, if the particles are added via the water phase, a certain fraction of the particles (at least 24 wt %, as calculated from the data in Table 3) remains in the continuous aqueous phase. This in turn would argue that equilibrium distributions among particles in both phases and at the interphase were not yet adjusted. The reason might be related to the swelling of the polystyrene particles with toluene. The hydrophilic surface of the L2 particles retards swelling with toluene and thus, binding to the droplets when dispersed in water. On the other hand, if already swollen with toluene, the L2 particles can hardly escape to the continuous water phase.

Variation of the concentration of the particles within the continuous aqueous phase shows that the cluster yield can be increased stepwise up to 66.7 wt % when the number of particles is doubled or tripled (Table 3 and Figure 6). Thus, the fraction of particles that is confined to droplets can be augmented by increasing the concentration of particles in the continuous aqueous phase.



**Figure 7.** Cluster formation from cyclohexane-in-water emulsions: The LSCM micrograph (I) displays cyclohexane droplets which templated packing of L2 particles at their interface into small clusters such as particle doublets, triplets, and few tetrahedrons (II FESEM micrograph; III cluster size distribution).

**Cluster from cyclohexane-in-water emulsions.** In the previous sections, toluene droplets templated packing into clusters. In this section, cyclohexane was used as the dispersed phase within the Pickering emulsions. Tween® 80 was chosen as oil-in-water emulsifier following the hydrophilic-lipophilic balance (HLB) concept by Griffin.<sup>45</sup> Figure 7 displays a LSCM micrograph of cyclohexane droplets bearing L2 particles on their surface. DLS measurements revealed that growth of

cyclohexane droplets proceeds much slower than in the case of toluene droplets. This observation can be qualitatively understood as the HLB numbers of cyclohexane and Tween® 80 exactly match (15 in both cases), which indicates a stable oil-in-water emulsion. Toluene (15) and Pluronic® F-68 (>24) differ in their HLB numbers suggesting a lower stability of the droplets.<sup>45</sup> For this reason, the better stability of the cyclohexane droplets slows down growth processes, which results in smaller droplets during cluster preparation (Table 2).

Although the total volume of the dispersed phase in the cyclohexane-in-water emulsions is higher, the smaller droplets sizes result in a larger number of droplets as compared to the toluene-in-water emulsions described above. Hence, the 108 mg L2 particles can be distributed over a larger number of droplets, which should lead to smaller clusters. In fact, only single particles, doublets, triplets, and few tetrahedral clusters were formed (Figure 7). Increasing the number of L2 particles by a factor of three allowed doubling the total yield of clusters. However, this increase did not yield clusters of more than four constituents. Hence, particularly small clusters can be prepared in this way.

## CONCLUSION

In summary, colloidal clusters were prepared through the agglomeration of particles at the surface of emulsion droplets while the dispersed phase is evaporated. Emulsification by powerful ultrasonication allowed limiting the dispersity of the templating emulsion droplets. This, together with the small average diameters of the droplets and the constituents, helped to keep the dimensions of the clusters below 400 nm. The present study showed how decisive experimental parameters such as the concentration of building blocks and the emulsifier concentration have to be chosen in order to improve the yields of clusters of specific configurations. Clusters could be made both if the constituents were initially suspended in the dispersed or the continuous phase of the emulsion. This approach could be used to assemble particles via different phases to hybrid clusters even in cases where mixtures of the constituents would not form stable suspensions. Such clusters, which combine complexity in shape and composition, open new perspectives for designer particles and hierarchically organized materials.

**Acknowledgments.** The authors appreciate the help of Ingrid Otto, Christoph Hanske and Thomas Gegenhuber during LSCM and DLS measurements. Financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within SFB 840, the Fonds der Chemischen Industrie (FCI), and the Dr. Otto Röhms Gedächtnisstiftung is gratefully acknowledged.

## REFERENCES AND NOTES

1. Edwards, E. W.; Wang D.; Möhwald, H. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 439.
2. Yang, S.-M.; Kim, S.-H.; Lim, J.-M.; Yi, G.-R. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2177.
3. Lange, B.; Metz, N.; Tahir, M. N.; Fleischhaker, F.; Theato, P.; Schroeder, H.-C. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1987.
4. Velez, O. D.; Lenhoff, A. M. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, *5*, 56.
5. Zeng, F.; Wu, S.; Tang, T.; Sun, Z.; Wang, C.; Liu, X.; Tong, Z. *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *282*, 651.
6. Velikov, K. P.; Christova, C. G.; Dullens; R. P.; van Blaaderen, A. *Science* **2002**, *296*, 106.
7. Hynninen, A. P.; Christova, C. G.; van Roij, R.; van Blaaderen, A.; Dijkstra, M. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 138308/138301.
8. Leunissen, M. E.; Christova, C. G.; Hynninen, A.-P.; Royall, C. P.; Campbell, A. I.; Imhof, A.; Dijkstra, M.; van Roij, R.; van Blaaderen, A. *Nature* **2005**, *437*, 235.
9. Fleischhaker, F.; Arsenault, A. C.; Kitaev, V.; Peiris, F. C.; von Freymann, G.; Manners, I.; Zentel, R.; Ozin, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9318.
10. Hellweg, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6777.
11. Hynninen, A.-P.; Thijssen, J. H.; Vermolen, E. C.; Dijkstra, M.; van Blaaderen, A. *Nat. Mater* **2007**, *6*, 202.
12. Huang, J.; Hu, X.; Zhang, W.; Zhang, Y.; Li, G. *Colloid Polym. Sci.* **2008**, *286*, 113.
13. Li, J.; Xue, L.; Wang, Z.; Han, Y. *Colloid Polym. Sci.* **2007**, *285*, 1037.
14. Thomas, A.; Goettmann, F.; Antonietti, M. *Chem. Mater* **2008**, *20*, 738.
15. Yan, F.; Goedel, W. A. *Adv. Mater* **2004**, *16*, 911.
16. Dinsmore, A. D.; Hsu, M. F.; Nikolaidis, M. G.; Marquez, M.; Bausch, A. R.; Weitz, D. A. *Science* **2002**, *298*, 1006.
17. Velez, O. D.; Furusawa, K.; Nagayama, K. *Langmuir* **1996**, *12*, 2374.
18. Texter, J. *Colloid Polym. Sci.* **2009**, *287*, 313.
19. Kim, S.-H.; Lee, S. Y.; Yi, G.-R.; Pine, D. J.; Yang, S.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10897.
20. Moon, J. H.; Yi, G.-R.; Yang, S.-M.; Pine, D. J.; Park, S. B. *Adv. Mater* **2004**, *16*, 605.
21. Cho, Y.-S.; Yi, G.-R.; Kim, S.-H.; Elsesser, M. T.; Breed, D. R.; Yang, S.-M. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *318*, 124.
22. Manoharan, V. N.; Elsesser, M. T.; Pine, D. J. *Science* **2003**, *301*, 483.

23. Velev, O. D.; Furusawa, K.; Nagayama, K. *Langmuir* **1996**, *12*, 2385.
24. Zerrouki, D.; Rotenberg, B.; Abramson, S.; Baudry, J.; Goubault, C.; Leal-Calderon, F.; Pine, D. J.; Bibette, J. *Langmuir* **2006**, *22*, 57.
25. van Blaaderen, A. *Nature* **2006**, *439*, 545.
26. Hong, L.; Cacciuto, A.; Luijten, E.; Granick, S. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2510.
27. Binks, B. P.; Horozov, T. *Colloidal particles at liquid interfaces*; Cambridge University Press: Cambridge, 2006.
28. Boneva, M. P.; Christov, N. C.; Danov, K. D.; Kralchevsky, P. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 6371.
29. Tarimal, S.; Dai, L. L. *Langmuir* **2004**, *20*, 3492.
30. Horozov, T. S.; Aveyard, R.; Clint, J. H.; Binks, B. P. *Langmuir* **2003**, *19*, 2822.
31. Manoharan, V. N. *Solid State Commun.* **2006**, *139*, 557.
32. Yi, G.-R.; Thorsen, T.; Manoharan, V. N.; Hwang, M.-J.; Jeon, S.-J.; Pine D. J.; Quake, S. R.; Yang, S.-M. *Adv. Mater* **2003**, *15*, 1300.
33. Wagner, C. S.; Lu, Y.; Wittemann, A. *Langmuir* **2008**, *24*, 12126.
34. Hoffmann, M.; Wagner, C. S.; Harnau, L.; Wittemann, A. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3326.
35. Scott, D. J.; Harding, S. E.; Rowe, A. J. (eds.); Laidlaw, I.; Steinmetz, M. *Introduction to differential sedimentation. In: Analytical ultracentrifugation*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2005.
36. Frisken, B. J. *Appl. Optics* **2001**, *40*, 4087.
37. Antonietti, M.; Landfester, K. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 689.
38. Landfester, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 896.
39. Wang, S. T.; Schork, F. J.; Poehlein, G. W.; Gooch, J. W. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60*, 2069.
40. Ju, R. T.; Frank, C. W.; Gast, A. P. *Langmuir* **1992**, *8*, 2165.
41. Abismail, B.; Canselier, J. P.; Wilhelm, A. M.; Delmas, H.; Gourdon, C. *Ultrason. Sonochem.* **2000**, *7*, 187.
42. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Jorio, A. *Group theory: application to the physics of condensed matter*; Springer-Verlag: Heidelberg, 2008.
43. Cho, Y.-S.; Yi, G.-R.; Chung, Y. S.; Park, S. B.; Yang, S.-M. *Langmuir* **2007**, *23*, 12079.
44. Arkus, N.; Manoharan, V. N.; Brenner, M. P. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 118303/118301.
45. Tadros, T. F. *Emulsion science and technology: a general introduction. In: Emulsion science and technology*; Wiley-VCH: Weinheim, 2009.

# VII.

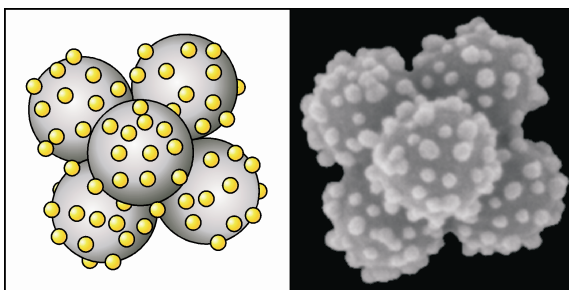
## Towards Nanoscale Composite Particles of Dual Complexity

Claudia Simone Wagner<sup>a</sup>, Samuel Shehata<sup>a</sup>, Katja Henzler<sup>b</sup>, Jiayin Yuan<sup>c</sup>  
and Alexander Wittemann<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> *Physikalische Chemie I, Universität Bayreuth,  
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany*

<sup>b</sup> *Institut Weiche Materie und Funktionale Materialien, Helmholtz-Zentrum Berlin,  
Hahn-Meitner-Platz 1, 14109 Berlin, Germany*

<sup>c</sup> *Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung,  
Am Mühlenberg 1, 14476 Potsdam, Germany*



Reprinted from *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 355,  
Claudia Simone Wagner, Samuel Shehata, Katja Henzler, Jiayin Yuan, Alexander Wittemann,  
Towards nanoscale composite particles of dual complexity, pp 115 - 123,  
Copyright 2011, with permission from Elsevier.

DOI: [10.1016/j.jcis.2010.12.017](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.12.017)

**KEYWORDS:** nanocomposites • hybrids • raspberry particles • nanoparticle adsorption • superparamagnetic particles

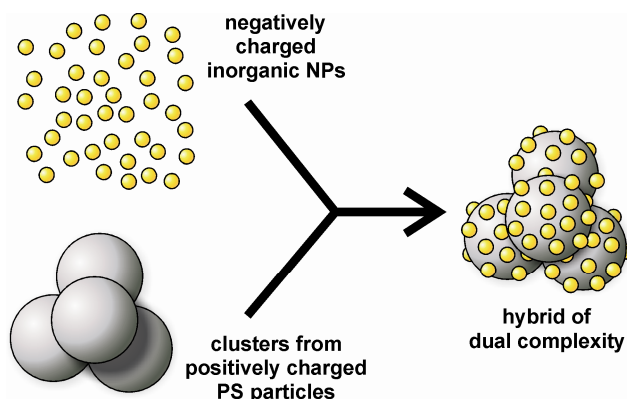
## ABSTRACT

The fabrication of heteroaggregates comprising inorganic and organic nanoparticles of different sizes is reported. Control over the assembly of nanoscale functional building units is of great significance to many practical applications. Joining together different spherical nanoparticles in a defined manner allows control over the shape of the composites. If two types of constituents are chosen that differ in size, the surfaces of the composites exhibit two specific radii of curvature, yielding aggregates of dual surface roughness. Moreover, if the constituents consist of different materials, the resulting heteroaggregates feature both compositional and interfacial anisotropy, offering unprecedented perspectives for custom-tailored colloids. This study describes a two-step approach towards such designer particles. At first, amine-modified polystyrene particles with 154 nm diameter were assembled into clusters of well-defined configurations. Onto these, oppositely charged inorganic particles with diameters of only a few nanometres were deposited by direct uptake from solution, resulting in numerous functional entities all over the surface of the polymer clusters. Despite the fact that oppositely charged constituents are brought together, charge reversal by uptake of nanoparticles allows for stable suspensions of heterocomposites. Hence, the possibility to assemble particles into nanoscale heterocomposites with full control over shape, composition, and surface roughness is demonstrated.

## INTRODUCTION

The design of particles that combine well-defined geometries with a substantial complexity has emerged to a current frontier in colloid and particle research.<sup>1,2</sup> If this complexity encompasses both compositional and interfacial anisotropy, such tailor-made objects may open unprecedented opportunities that cannot be provided by simple mixtures of their individual constituents.<sup>3,4</sup> In order to express the enthusiasm associated with such designer particles, terms like “colloidal molecules”<sup>5-7</sup> or “patchy particles”<sup>3</sup> were established. Unlike isotropic objects, such particles having at least one patch on their surface can undergo directed interactions like organic molecules.<sup>5,8</sup> This, in turn, allows control on their assembly into novel hierarchically organized architectures.<sup>9-11</sup> In this regard, there is a broad similarity to pathways created by mother nature to assemble proteins.<sup>12</sup> The surface of proteins is subdivided into distinct patches which are essential for the formation of fibrils, spherulites, capsids, and fractal clusters.<sup>13</sup>

Mimicking this approach, much work was devoted to synthetic colloidal particles bearing single or multiple patches on their surface. This can be accomplished through surface modification of isotropic colloids.<sup>5,14,15</sup> If the particles are made up of different components, they have patterned surfaces as well as anisotropic compositions. Such hybrids can thus unite individual properties of their different components in an advantageous way. Janus particles consisting of two different halves are typical representatives of hybrids.<sup>16,17</sup>



**Figure 1.** Schematic representation of the preparation of hybrids with dual surface roughness: A suspension of submicron-sized clusters of amine-modified polystyrene (PS) particles is added to a suspension of oppositely charged inorganic nanoparticles (NPs). The direct deposition of the NPs onto well-defined pre-formed clusters leads to assemblies with diameters below 400 nm that combine patterned surfaces with compositional anisotropy.

Among hybrid particles, “raspberry particles”, i.e. colloids bearing smaller particles on their surface, have emerged into a promising class in itself in recent years. Once deposited to a surface, superhydrophobic films can be formed.<sup>18-20</sup> The dual-size surface roughness of such coatings mimics water-repellent self-cleaning plant leaves. Synthetic strategies towards raspberry particles include: (1) covalent grafting of small particles to larger ones,<sup>19</sup> (2) miniemulsion,<sup>21</sup> emulsion<sup>22</sup> or dispersion polymerization<sup>23</sup> using nanoparticles as stabilizers, and (3) the generation of nanoparticles on the surface of colloidal carriers.<sup>18,20,24-26</sup> A straightforward route is the direct adsorption of oppositely charged particles on larger colloids.<sup>27-31</sup>

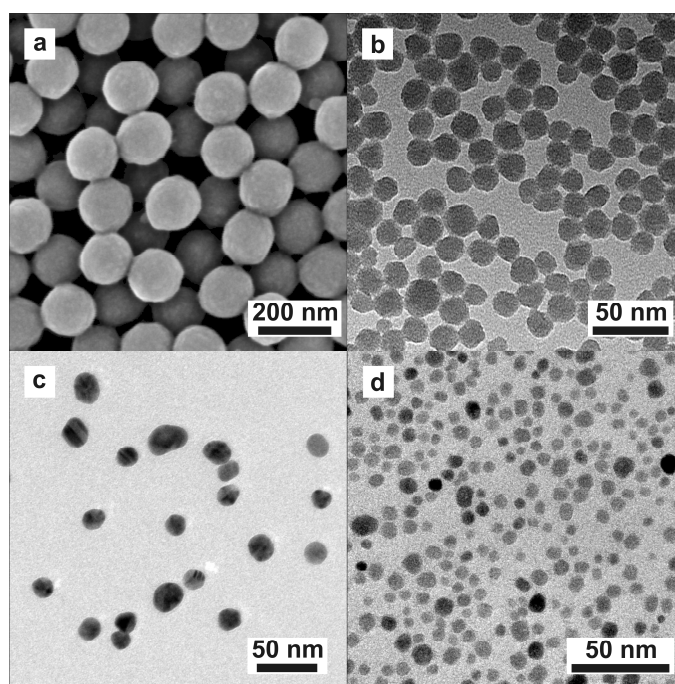
All these studies have in common that they are based on spherical colloids with small entities on their surface. Here we present a novel type of raspberry-like particles, which are based on nanoscopic clusters of polystyrene (PS) spheres bearing inorganic nanoparticles (NPs) on their surface (Figure 1). These complex colloids could further extend the potential use of hybrid particles having well-defined shapes. They provide dual complexity in a double sense because they exhibit two different radii of curvature as well as compositional and interfacial anisotropy.

## EXPERIMENTAL

### Materials

**Amino-functionalized polystyrene particles.** A detailed description of the preparation of the cross-linked PS particles bearing amino moieties on their surface is given in ref. 32. The spherical particles with an average diameter of 154 nm can be regarded as monodisperse (Figure 2a) and are thus ideal building units for clusters of well-defined geometries. The high density of positive surface charges is corroborated by the value of the zeta potential (Table 1).

**Silica nanoparticles.** Commercially available 20.7 nm sized anionic silica NPs (Ludox HS, Aldrich, Figure 2b) were purified by dialysis against deionized water (Milli-Q, Millipore) until the conductivity of the surrounding water was consistent to that of pure water. All important parameters of the particles are gathered in Table 1.



**Figure 2.** Micrographs of the particles used in this study: (a) FESEM micrograph of amine-modified PS particles, (b - d) TEM micrographs of silica NPs (b), gold NPs (c), and maghemite NPs (d). All particles exhibit narrow-dispersed size distributions, which makes them ideal building blocks for hierarchical organized materials.

**Table 1.** Characterization of the constituent particles of the nanocomposites.



Particles	$d_n^a$ (nm)	$d_w^b$ (nm)	PDI <sup>c</sup>	$u^d$ (m <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$\zeta^e$ (mV)	$\rho^f$ (g cm <sup>-3</sup> )
PS	154	155	1.004	$+5.1 \times 10^8$	+92	1.054
silica	20.7	20.9	1.01	$-3.9 \times 10^8$	-74	2.20
gold	23.0	24.2	1.06	$-3.0 \times 10^8$	-58	19.30
maghemite	7.1	7.7	1.07	$-4.0 \times 10^8$	-77	4.9

<sup>a</sup> Number-average diameter as determined from TEM micrographs.

<sup>b</sup> Weight-average diameter as determined from TEM micrographs.

<sup>c</sup> Polydispersity index given as  $d_w/d_n$ .

<sup>d</sup> Electrophoretic mobility.

<sup>e</sup> Zeta potential derived from the mobility as described in 'ref. 37.

<sup>f</sup> Particle density.

**Gold nanoparticles.** Negatively charged gold particles of 23.0 nm in diameter (Figure 2c) were prepared by precipitation of HAuCl<sub>4</sub> in the presence of trisodium citrate dihydrate along the lines given in ref. 33. In a typical batch, a solution of 84.5 mg HAuCl<sub>4</sub> in 150 g deionized water was brought to boil under permanent stirring. 19.8 mL of 0.034 M trisodium citrate dihydrate were added. An immediate colour change from bright yellow to dark red was observed. The mixture was heated under reflux for another 15 min. Then the dispersion was cooled to room temperature and purified by exhaustive dialysis against deionized water. Decisive data on the gold NPs is given in Table 1.

**Maghemite nanoparticles.** Negatively charged maghemite NPs were synthesized following a protocol given in ref. 34. At first, a stock solution of 128.5 mmol NaOH dissolved in 51 mL diethylene glycol (Sigma-Aldrich) was heated up to 120 °C for one hour under continuous nitrogen flow. This solution was cooled down to 70 °C and stored at this temperature until use. In a separate reaction vessel, 32 mmol poly(acrylic acid) (Aldrich,  $M_w = 1800$  g mol<sup>-1</sup>), 16 mmol anhydrous FeCl<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich) and 120 mL diethylene glycol were heated carefully to 220 °C under a nitrogen atmosphere and vigorous stirring. Right after rapid addition of 32 mL stock solution, the mixture turned dark black. The reaction mixture was further refluxed for 45 min to yield NPs. After cooling down to room temperature, the NPs were transferred to water by exhaustive dialysis. Because of their small dimensions of 7 nm in diameter (Figure 2d and Table 1), the quasi-spherical NPs might be considered as a state of matter between large atomic clusters and crystalline particles. Mössbauer spectra clearly indicated that the particles consist predominantly of maghemite, whereas the particles were regarded as magnetite particles in the original paper.<sup>34</sup> Surface oxidation of magnetite<sup>35</sup> or slight variations in experimental conditions<sup>36</sup> could result in partial or complete conversion into maghemite, which might explain the different findings.

**Table 2.** Specifications of the preparation of heteroaggregates.

Experiment	$m_{PS}^a$ (mg)	$N_{PS}^b$	$m_{NPs}^c$ (mg)	$N_{NPs}^d$	$N_{NPs}/N_{PS}$
silica NPs	40.0	$1.99 \times 10^{13}$	1.4	$1.38 \times 10^{14}$	7
on PS spheres			- 44.7	- $4.40 \times 10^{15}$	- 222
silica NPs	10.0	$4.96 \times 10^{12}$	10.2	$1.00 \times 10^{15}$	202
on PS clusters					
gold NPs	0.3	$1.49 \times 10^{11}$	7.3	$5.98 \times 10^{13}$	401
on PS clusters					
maghemite NPs	10.0	$4.96 \times 10^{12}$	8.5	$9.10 \times 10^{15}$	1834
on PS clusters					

In each experiment, the total volume after joining the PS and NPs suspensions was fixed to 20 ml.

<sup>a</sup> Mass of PS particles.

<sup>b</sup> Number of PS particles.

<sup>c</sup> Mass of NPs.

<sup>d</sup> Number of NPs.

**Nanoparticle adsorption.** Small amounts of suspensions of either PS particles or clusters from PS particles were added dropwise under vigorous stirring into aliquots of suspensions of the inorganic NPs using a syringe pump (kdScientific KDS 100). Detailed amounts are given in Table 2. The mixtures were kept at 25 °C and equilibrated for at least 24 h. For removal of unbound NPs, the samples were placed into ultrafiltration cells (Whatman cellulose nitrate membrane, pore sizes 100 nm) and flushed extensively against deionized water. The progress of the ultrafiltration was monitored by the conductivity of the eluate.

## METHODS

The morphologies of particles and particle assemblies were analyzed by field emission scanning electron microscopy (FESEM) on a Zeiss LEO 1530 Gemini microscope equipped with a field emission cathode operating at 3 kV. Specimen preparation was accomplished as follows: silicon wafers (CrysTec) were cleaned using standard RCA-1 at 75 °C with a 5:1:1 mixture of water, 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution, and 25 % NH<sub>3</sub> solution. Thereafter the wafers were rinsed in water, blow-dried with N<sub>2</sub>, treated with O<sub>2</sub> plasma (Harrick Plasma PDC-32G) during 20 min, and transferred into a 1 g L<sup>-1</sup> aqueous solution of poly(ethylene imine). This treatment results in a thin hydrophilic cationic surface layer providing deposition of the assemblies apart from each other. One drop of each hybrid suspension was placed onto the wafers. After 2 min, the drops were gently swept away by touching the edge of

the wafers with filter paper. Specimens were coated twice with platinum layers of 1 nm thickness using a sputter coater (Cressington 208HR) to make the specimen conductive.

Transmission electron micrographs (TEM) were taken on a Zeiss EM922 EFTEM. The average size and polydispersity of the particles were determined by counting at least 500 individual particles.

Electrophoretic mobilities  $u$  of the polymer particles and the inorganic NPs were measured on a Malvern Zetasizer Nano ZS. The ionic strength was properly fixed by addition of NaCl to  $10^{-4}$  M. Given this condition, the radii of the NPs  $a$  are smaller than the Debye length  $\kappa^{-1}$ , i.e.  $\kappa a < 1$ . However, in the case of the PS particles, both quantities,  $a$  and  $\kappa^{-1}$ , are of the same magnitude. To ensure validity for all values of  $\kappa a$ , the mobilities were converted into zeta potentials  $\zeta$  using the approximation of Henry's formula by Ohshima.<sup>37</sup>

The electrophoretic mobilities of the composite particles as the function of the dose of NPs were measured in conjunction with a Malvern MPT2 Autotitrator. Minute amounts of a 0.45 wt % silica NPs suspension were titrated into 10 g 0.20 wt % suspensions of PS particles, so that the NPs dose gradually increased by 0.01 wt %. Two measurements were taken 30 s after each titration step to ensure equilibration.

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed on a Mettler TGA/SDTA 85. Small amounts of the suspensions of composite particles were freeze-dried (Christ freeze dryer Alpha) and heated from 30 °C to 800 °C, with a rate of 10 K min<sup>-1</sup> in an air flow. The samples were kept at 800 °C for further 360 min. The ratio of inorganic NPs per PS particle was calculated from the total mass loss of the sample.

Isothermal titration calorimetry (ITC) experiments were performed on a VP-ITC from Microcal. Aqueous suspensions of silica NPs and PS particles were exhaustively dialyzed against 0.1 mM NaCl solution to adjust the ionic strength. After degassing, silica NPs (1.08 wt %) were titrated into a 0.22 wt % suspension of PS particles at 25 °C. In total, 29 injections spaced by 210 s were made, each with a volume of 10  $\mu$ L. The increase of the volume was included in the data analysis. The time for acquisition between two data points was set to 2 s. Given the densities of polystyrene and silica NPs (Table 1), the concentrations by weight can be converted into the number of moles of particles. Data were fitted with the software Origin (Microcal) using a simple model based on a single set of individual independent binding sites.<sup>38</sup> The stoichiometry  $N$ , the binding constant  $K$ , and the adsorption enthalpy  $\Delta H$  are variable parameters of this binding model. The entropy of the adsorption  $\Delta S$  was calculated from  $\Delta H$  and  $K$  using the following thermodynamic relationship:

$$\Delta S = \Delta H / T + R \ln K \quad (1)$$

where  $T$  denotes the absolute temperature and  $R$  is the ideal gas constant.

## RESULTS AND DISCUSSION

Cross-linked PS latex particles with diameters of 154 nm bearing positively charged moieties on their surface were combined into clusters of a small number of constituent spheres according to the lines given in refs. 32 and 39. The cluster preparation is based on the agglomeration of the constituent particles while adsorbed onto the surface of emulsion droplets. In contrast to our earlier studies, emulsification was performed without any surfactant to make sure that the surfaces of the resulting assemblies were not shielded by a steric layer of surfactant.

Emulsions solely stabilized by small solid particles are often referred as Pickering emulsions.<sup>40</sup> Remarkably, we found that already a limited number of less than 12 PS particles provided efficient short-term stabilization. In addition to the stabilizing effect, the confinement to the droplets can be used as a template for the particle assembly.<sup>41,42</sup> The size distribution of the templating emulsion droplets was controlled by ultrasound.<sup>39</sup> Evaporation of the dispersed phase creates capillary forces which pack the particles together into clusters that exhibit well-defined configurations, such as particle doublets, triplets, tetrahedrons, triangular dipyrramids, and octahedrons, among others.<sup>32</sup> Because the dispersed phase presents a solvent for polystyrene, the cluster constituents are swollen during the assembly. For this reason, the resulting assemblies are very robust. It turned out that even repeated sonication with powerful ultrasound did not break the clusters apart. Because of their shape anisotropy, the dynamics, especially the rotational diffusion, of these complex colloids with dimensions of less than 400 nm is significantly different from spherical particles.<sup>43</sup>

The next higher level of hierarchy can be achieved by placing a second type of particles with smaller dimensions onto the surface of the pre-formed polymer assemblies. For this purpose, the clusters of positively charged polymer particles were added into a suspension of negatively charged inorganic NPs. The direct adsorption of the oppositely charged NPs from solution resulted in the formation of complex hybrid particles with well-defined shapes, given appropriate experimental conditions (Figure 1), which will be discussed below.

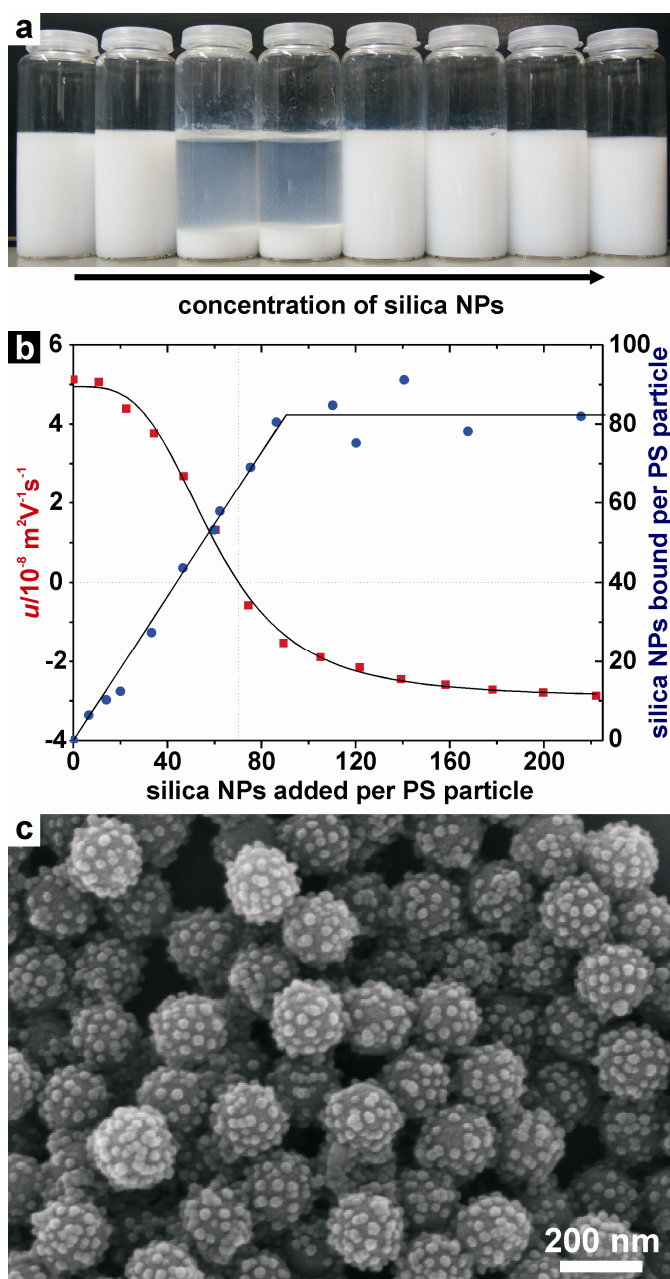
It is clear that the deposition of oppositely charged particles results in oppositely charged entities on the larger colloidal support. Hence, attractive patch-patch interactions might arise from the adsorption, which could trigger flocculation of the suspensions. The phenomenon behind this, namely the heterocoagulation of binary mixtures of oppositely charged colloids, was extensively studied in recent

decades.<sup>44-46</sup> In order to obtain stable suspensions of well-defined hybrid colloids instead of macroscopic flocs, it is thus crucial to detect appropriate experimental parameters for the adsorption process. For this reason, prior to experiments on polymer clusters, adsorption studies were performed on the constituents of the clusters, i.e. polymer spheres of 154 nm in diameter.

**Adsorption of silica NPs onto polymer spheres.** Defined amounts of silica NPs were gently added into aliquots of a suspension of PS particles under permanent stirring. The ratio of silica NPs to PS particles was ranging from 14 to 215 in these experiments. Interestingly, the mixtures of the oppositely charged colloids formed stable suspensions at low as well as at high ratios of added NPs per PS particle, whereas immediate flocculation was observed in between (Figure 3a).

To get more insight into this, the amount of bound NPs was determined after removal of unbound NPs by TGA analysis of the composites. As long as not more than approx. 82 silica NPs were added per PS particle, the vast majority of NPs was bound. It is evident that the high affinity of the NPs to the PS particles is explained by the strong electrostatic attraction among the oppositely charged particles. Further addition of NPs did not increase the degree of adsorption anymore (Figure 3b). FESEM micrographs showed that the state of maximum loading is characterized by a quite even distribution of the NPs over the surface of the PS spheres (Figure 3c). Given the radii of both types of particles, 32 % of the total PS surface is covered with NPs at maximum loading. This is in accord with the FESEM micrographs which indicate individual NPs or groups of few NPs on the PS surface that are spatially separated from each other (Figure 3c). Obviously, the number of binding sites is limited by the net charge of the support and electrostatic double layer repulsions among the NPs. Because the experiments were performed in pure water, the adsorbed NPs are completely located within the electrostatic double layer of the large particles. The NPs can be thus regarded as multivalent counterions of the PS particles.

For this reason, they should be mobile along the surface of the larger colloids which would explain the pretty even distribution of the NPs on the PS surface. It has to be noted that double layer repulsions among NPs are less strong than in the bulk if located within the double layer of larger colloids. This could explain the existence of groups of NPs on the PS surface. Similar observations were made by Vincent and co-workers.<sup>45</sup>



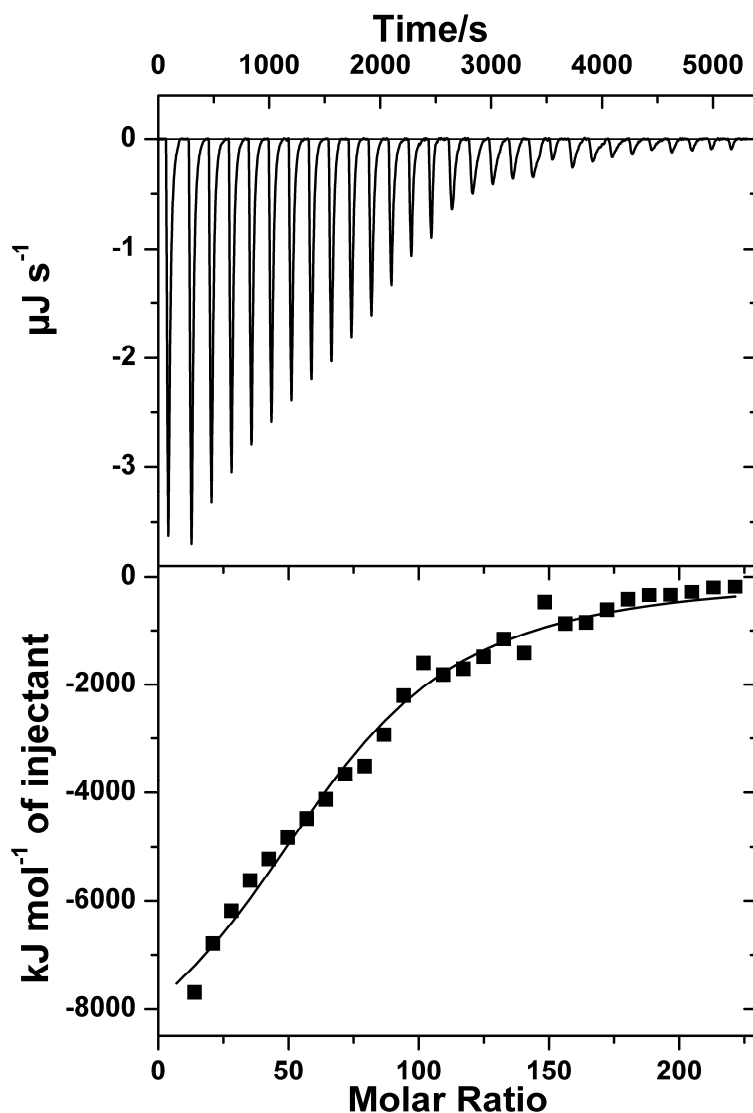
**Figure 3.** Adsorption of silica NPs on individual PS particles of opposite charge: (a) series of experiments at varying dose of NPs (14, 38, 62, 86, 110, 120, 168, 215 NPs per PS particle were added from left to right). (b) Progression of the average amount of NPs bound per PS particle and the electrophoretic mobility of the composites with the dose of NPs. (c) FESEM micrographs reveal “raspberry type” morphologies of the composite particles at maximum loading with NPs.

The electrophoretic mobilities revealed a reversal from net positive to net negative charge during the course of adsorption (Figure 3b). Below the isoelectric point (IEP), i.e. at low doses of NPs, the mixture of the two colloidal components forms a stable suspension because the positive charge of the PS particles is only partially compensated by the NPs. As the dose of NPs increases, the net charge of the composites decreases, and so does the electrostatic repulsion among the composites. Near the IEP, which corresponds to 70 NPs per PS particle, the elec-

trostatic repulsion is insufficient to prevail over attractions among oppositely charged parts on the composite particles and van der Waals attractions. For this reason, large flocs are formed which then precipitate. Because the IEP is below the point where maximum coverage is attained, there are still uncovered areas on the PS surface. Above the IEP, further uptake of NPs overcompensates the positive net charge of the PS particles and thus restabilizes the suspension. Indeed the layer of negatively charged NPs provided an excellent long-term stability of the suspension of composite particles. Our findings with NPs are in accord with earlier flocculation studies on binary mixtures of oppositely charged PS latexes,<sup>45</sup> and electrophoretic measurements on the adsorption of dendrimers on oppositely charged microspheres.<sup>47</sup>

A point to be made in regard to the adsorption at moderate doses of NPs is that FESEM micrographs showed marked loading with NPs on specific PS particles, while others were hardly charged. The reason to this is not clear. Maybe subtle mixing effects arise during composite formation. From this disproportionation in NPs loading attractive interactions among oppositely charged surface areas of the composites may arise, which favour flocculation at moderate loading with NPs.

ITC was used to determine the thermodynamics and stoichiometry of the interaction among the PS particles and the NPs. The NPs were titrated in multiple injections into the sample cell containing a suspension of PS particles. An ITC experiment measures the difference in heat which has to be added to the sample and reference cells to keep them both at the same temperature. For an exothermic reaction in the sample, less heat is required to heat up the sample cell and thus negative signals are recorded. It is thus obvious from the ITC data shown in Figure 4 that the uptake of the NPs is exothermic. Moreover, because the concentrations of NPs and PS particles are known, the ITC data provides information on the number of NPs bound per PS particle, i.e. the stoichiometry of the adsorption process, and the absolute value of the change in enthalpy  $\Delta H$ . The ITC data could be fitted assuming a single set of individual binding sites for the adsorption (Figure 4). This implies that the uptake of a NP is independent on the occupancy of neighbouring sites. The stoichiometry shows that  $68 \pm 3$  NPs are bound per PS particle on average. This value is lower than the one obtained from the TGA experiment. The deviation might come from the fact the ionic strength was fixed to 0.1 mM in the ITC study to exclude enthalpy changes due to changes in the salinity, whereas all other experiments were carried out in deionized water. This results in partial screening of the electrostatic attraction among NPs and PS particles in the ITC experiment.



**Figure 4.** ITC raw data (top) and integrated heats (below) of a titration of cationic PS particles with negatively charged silica NPs in 0.1 mM NaCl solution at 25 °C. It can be clearly seen that the adsorption of the NPs onto the surface of the oppositely charged colloids is exothermic at each stage.

An enthalpy change  $\Delta H$  of  $-9800 \pm 700 \text{ kJ mol}^{-1}$  and an equilibrium association constant  $K$  of  $30 \times 10^6 \pm 5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$  was associated with the uptake of the NPs. The entropy change  $\Delta S$  calculated from these two quantities is  $-33 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Hence, the change in entropy must be governed by the loss of translational entropy of the NPs because other phenomena such as the release of counterions or water molecules from the surface of the particles would increase the entropy. Interestingly, negative values for  $\Delta S$  were also found for the binding of the protein serum albumin to PS particles.<sup>48</sup>

**Hybrids with complex shapes.** The results of the previous section have shown how experimental parameters must be chosen in order to yield stable suspensions of composite particles. Based on these results we replaced the simple



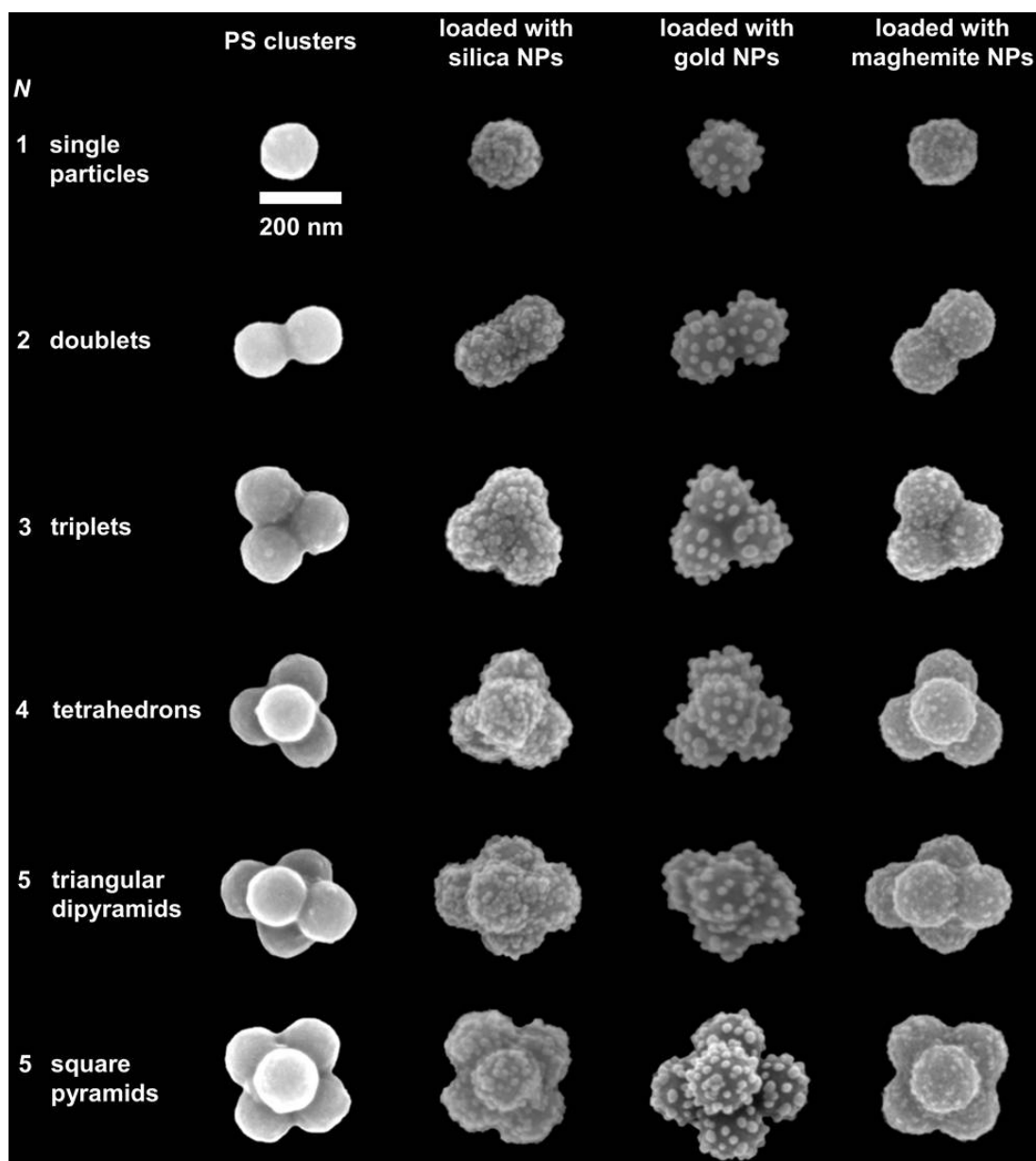
PS particles by the above-mentioned robust clusters of PS particles aiming at hierarchically organized particle assemblies that exhibit a high level of complexity. Because the pre-assembly of the PS particles is based on emulsion droplets bearing statistically distributed particles, different species with well-defined complex shapes are accessible (left column in Figure 5). The mixture of different species made from up to 12 constituents can be separated into fractions of uniform clusters by density gradient centrifugation.<sup>39</sup> This offers the possibility to prepare uniform colloidal supports for the NPs exhibiting different defined shapes, which in turn provides full control over composition and shape of the resulting binary heteroaggregates (Figure 5). In the following, the deposition of NPs was solely performed on mixtures of PS clusters because the present study is devoted to a proof of concept.

At first, the deposition of silica NPs onto the PS clusters was studied. For this purpose aliquots of a suspension of PS clusters were slowly added to suspensions containing 202 NPs per cluster constituent (Table 2). Hence, the number of NPs was sufficient to ensure charge reversal upon loading of the clusters with NPs. For this reason, the composites exhibited negative net charges and thus formed stable suspensions. The excess of unbound NPs was removed by ultrafiltration of the suspension against deionized water.

Figures 5 and 6 show synopses of the hybrid clusters that differ in number and configuration of the polymer constituents. The NPs are evenly dispersed all over the surface of the PS clusters. The ordered arrangement of the inorganic entities on the colloidal support is caused by electrostatic repulsions among the NPs within the electric double layer of the PS clusters as already discussed in the previous section.

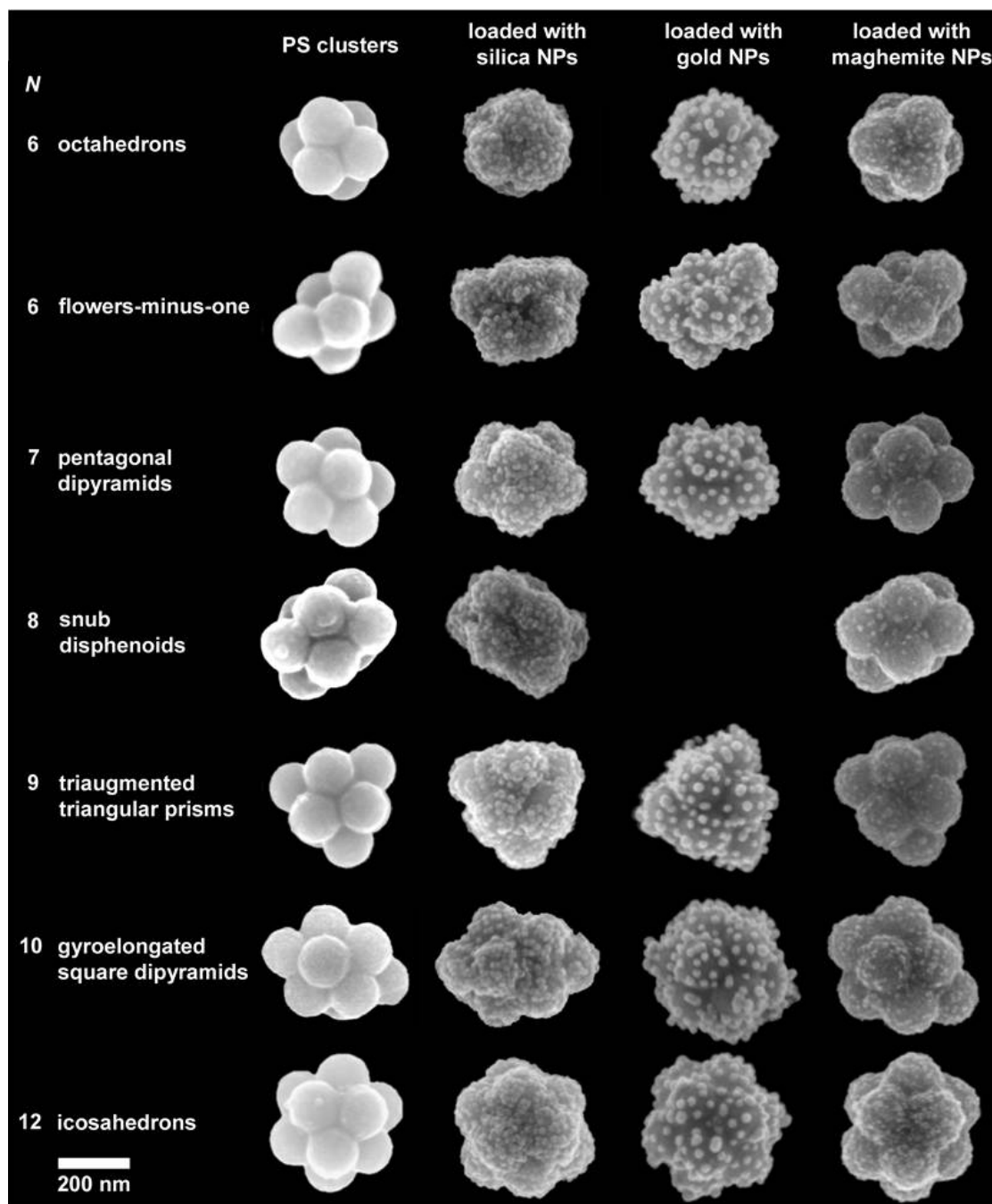
Yang and co-workers found that the direct combination of particles of two different sizes templated by emulsion droplets resulted in composites with the small spheres located in the valleys among the bigger particles.<sup>49</sup> Hence, the deposition of NPs onto pre-formed complex colloids as reported in this study allows for a different arrangement of the NPs, which is characterized by spatially separated NPs all over the surface of the composites (Figures 5 and 6).

The adsorption studies were carried out with gold and maghemite NPs as well. Because these two types of NPs differ in their chemical nature, size and surface charge from the silica NPs, the further experiments contribute to assess the versatility of this route towards complex hybrids. FESEM micrographs of both gold/PS and maghemite/PS hybrid clusters indeed confirm that this approach is a general one which can be applied to a wide variety of particles.



**Figure 5.** Synopsis of FESEM micrographs of hybrid nanocomposites produced from different types of inorganic NPs and clusters of amine-modified polymer particles exhibiting well-defined morphologies such as particle doublets, triplets, tetrahedrons, and square dipyramids.

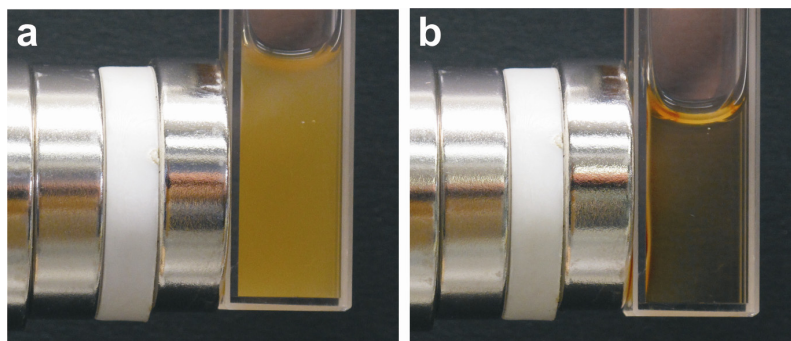
As compared to the silica NPs, the gold NPs were arranged widely isolated on the PS surface. Because the average radii and the zeta potentials of both types of NPs are of the same magnitude (Table 1), the different arrangement might originate from more subtle adhesion effects. However, at maximum loading with NPs, a quite uniform deposition of the NPs over the polymer surface is found in all cases. This together with the small total dimensions of the polymer clusters makes sure that the hybrid structures underlie Brownian motion and form stable suspensions.



**Figure 6.** Silica, gold, and maghemite nanoparticles (NPs) spread over the surface of clusters of six and more amine-modified polystyrene (PS) constituents.

The closely but spatially separated arrangement of the gold NPs indicates that the composites should exhibit collective plasmon modes, implying the potential for sensing applications.<sup>50</sup> In fact, keeping gold NPs physically separated but closed spaced has been a challenge in surface-enhanced Raman scattering (SERS) because such an array of NPs can be strongly enhancing.<sup>51,52</sup> It is known that physical separation does not impede gold NPs to interact electromagnetically as long as the spacing among the NPs is small as compared to the wavelength of light,<sup>52</sup>

which holds for the heterocomposites in this study. Future work will be devoted to such hybrids for SERS.



**Figure 7.** Magnetic nanocomposites: (a) Deposition of maghemite NPs onto oppositely charged PS clusters results in stable suspensions of complex colloids given appropriate experimental conditions. (b) The ferromagnetic hybrids can be separated by external magnetic fields from the aqueous medium.

Applications with regard to ferrofluids,<sup>53</sup> i.e. colloidal suspensions of nanoscale particles with either ferro- or ferromagnetic properties, can be accomplished by incorporation of NPs that exhibit magnetic properties.<sup>28,54</sup> For this purpose maghemite NPs were used. These particles have smaller dimensions than the silica and gold particles used before. It is known that maghemite particles with dimensions of a few nanometers exhibit superparamagnetic properties.<sup>55</sup> Hence, deposition of maghemite NPs results in small superparamagnetic entities on the surface of the preformed polymer clusters, which allow for separation of the nanocomposites by external magnetic fields (Figure 7). This opens perspectives for magnetic nanofluids with specific rheological properties and as complex building units for the next level in hierarchy of material design. Promising studies in this direction were already reported based on micron-sized particles with complex shapes.<sup>56-58</sup>

## CONCLUSION

We have shown that the fabrication of colloidal heteroaggregates from nanoparticles of two different sizes presents a facile but versatile pathway towards a plenitude of functional colloids with tailored geometries of inherent complexity. Control over shape, composition and surface roughness of the heteroaggregates can be managed by tuning the size of the constituents and the aggregation numbers. Both steps in the preparation of heteroaggregates, i.e. formation of clusters and adsorption of NPs, can be accomplished with many other types of particles. This opens perspectives for a vast variety of rationally designed functional colloids which are

of fundamental importance to a broad range of applications including sensing, photonic, and electronic devices.

**Acknowledgments.** We gratefully acknowledge financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within SFB 840/A3, the Fonds der Chemischen Industrie (FCI), and the Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung. The help of Christina Löffler during TGA measurements, Yvonne Hertle during TEM measurements, and the support of Christoph Hanske during FESEM specimen preparation is appreciated. We thank Prof. Friedrich Wagner from the Technical University of Munich and Prof. Josef Breu for verifying the chemical modification of the maghemite NPs.

## REFERENCES AND NOTES

1. Glotzer, S. C.; Solomon, M. J. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 557.
2. Rycenga, M.; Camargo, P. H.; Xia, Y. *Soft Matter* **2009**, *5*, 1129.
3. Pawar, A. B.; Kretzschmar, I. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 150.
4. Rastogi, V.; Garcia, A. A.; Marquez, M.; Velez, O. D. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 190.
5. Snyder, C. E.; Ong, M.; Velegol, D. *Soft Matter* **2009**, *5*, 1263.
6. van Blaaderen, A. *Nature* **2006**, *439*, 545.
7. Perro, A.; Duguet, E.; Lambert, O.; Taveau, J.-C.; Bourgeat-Lami, E.; Ravaine, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 361.
8. Zhang, Z.; Glotzer, S. C. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1407.
9. Sciortino, F.; Bianchi, E.; Douglas, J. F.; Tartaglia, P. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 194903/1.
10. Wilber, A. W.; Doye, J. P.; Louis, A. A.; Noya, E. G.; Miller, M. A.; Wong, P. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 085106/1.
11. Zhang, Z.; Keys, A. S.; Chen, T.; Glotzer, S. C. *Langmuir* **2005**, *21*, 11547.
12. Tsai, C.-J.; Zheng, J.; Zanuy, D.; Haspel, N.; Wolfson, H.; Aleman, C.; Nussinov, R. *Proteins* **2007**, *68*, 1.
13. van der Linden, E.; Venema, P. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2007**, *12*, 158.
14. Hong, L.; Cacciuto, A.; Luijten, E.; Granick, S. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2510.
15. Perro, A.; Meunier, F.; Schmitt, V.; Ravaine, S. *Colloids Surf., A* **2009**, *332*, 57.
16. Erhardt, R.; Zhang, M.; Böker, A.; Zettl, H.; Abetz, C.; Frederik, P.; Krausch, G.; Abetz, V.; Müller, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3260.

17. Glaser, N.; Adams Dave, J.; Böker, A.; Krausch, G. *Langmuir* **2006**, 22, 5227.
18. D'Acunzi, M.; Mammen, L.; Singh, M.; Deng, X.; Roth, M.; Auernhammer, G. K.; Butt, H.-J.; Vollmer, D. *Faraday Discuss.* **2010**, 146, 35.
19. Ming, W.; Wu, D.; van Benthem, R.; de With, G. *Nano Lett.* **2005**, 5, 2298.
20. Qian, Z.; Zhang, Z.; Song, L.; Liu, H. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 1297.
21. Tiarks, F.; Landfester, K.; Antonietti, M. *Langmuir* **2001**, 17, 5775.
22. Schmid, A.; Armes, S. P.; Leite, C. A.; Galembeck, F. *Langmuir* **2009**, 25, 2486.
23. Schmid, A.; Fujii, S.; Armes, S. P.; Leite, C. A.; Galembeck, F.; Minami, H.; Saito, N.; Okubo, M. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 2435.
24. Choi, W. S.; Koo, H. Y.; Huck, W. T. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 4943.
25. Lu, Y.; Hoffmann, M.; Yelamanchili, R. S.; Terrenoire, A.; Schrinner, M.; Drechsler, M.; Möller, M. W.; Breu, J.; Ballauff, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, 210, 377.
26. Taveau, J.-C.; Nguyen, D.; Perro, A.; Ravaine, S.; Duguet, E.; Lambert, O. *Soft Matter* **2008**, 4, 311.
27. Pich, A.; Bhattacharya, S.; Adler, H. J. *Polymer* **2005**, 46, 1077.
28. Sauzedde, F.; Elaissari, A.; Pichot, C. *Colloid Polym. Sci.* **1999**, 277, 846.
29. Li, G.; Yang, X.; Wang, J. *Colloids Surf., A* **2008**, 322, 192.
30. Tsai, H.-J.; Lee, Y.-L. *Langmuir* **2007**, 23, 12687.
31. Harley, S.; Thompson, D. W.; Vincent, B. *Colloids Surf.* **1992**, 62, 163.
32. Wagner, C. S.; Fischer, B.; May, M.; Wittemann, A. *Colloid Polym. Sci.* **2010**, 288, 487.
33. Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 55.
34. Ge, J.; Hu, Y.; Biasini, M.; Dong, C.; Guo, J.; Beyermann, W. P.; Yin, Y. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7153.
35. Nedkov, I.; Merodiiska, T.; Slavov, L.; Vandenberghe, R. E.; Kusano, Y.; Takeda, J. *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, 300, 358.
36. An, S. Y.; Shim, I.-B.; Kim, C. S. *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 10Q909/1.
37. Ohshima, H. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, 168, 269.
38. Ladbury, J. E.; Chowdhry, B. Z. *Biocalorimetry: Applications of Calorimetry in the Biological Sciences*; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, 1998.
39. Wagner, C. S.; Lu, Y.; Wittemann, A. *Langmuir* **2008**, 24, 12126.
40. Binks, B. P.; Horozov, T. *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*; Cambridge University Press: Cambridge, 2006.
41. Manoharan, V. N.; Elsesser, M. T.; Pine, D. J. *Science* **2003**, 301, 483.

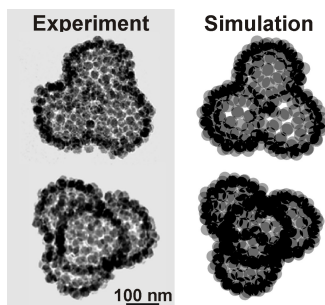
42. Velev, O. D.; Furusawa, K.; Nagayama, K. *Langmuir* **1996**, *12*, 2385.
43. Hoffmann, M.; Wagner, C. S.; Harnau, L.; Wittemann, A. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3326.
44. Luckham, P.; Vincent, B.; Hart, C. A.; Tadros, T. F. *Colloids Surf.* **1980**, *1*, 281.
45. Luckham, P. F.; Vincent, B.; McMahon, J.; Tadros, T. F. *Colloids Surf.* **1983**, *6*, 83.
46. Voorn, D. J.; Ming, W.; van Herk, A. M.; Bomans, P. H.; Frederik, P. M.; Gasemjit, P.; Johanssmann, D. *Langmuir* **2005**, *21*, 6950.
47. Lin, W.; Galletto, P.; Borkovec, M. *Langmuir* **2004**, *20*, 7465.
48. Lindman, S.; Lynch, I.; Thulin, E.; Nilsson, H.; Dawson, K. A.; Linse, S. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 914.
49. Cho, Y.-S.; Yi, G.-R.; Kim, S.-H.; Elsesser, M. T.; Breed, D. R.; Yang, S.-M. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *318*, 124.
50. Alvarez-Puebla, R. A.; Liz-Marzan, L. M. *Small* **2010**, *6*, 604.
51. Alvarez-Puebla, R. A.; Liz-Marzan, L. M.; Garcia de Abajo, F. J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2428.
52. Grabar, K. C.; Freeman, R. G.; Hommer, M. B.; Natan, M. J. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 735.
53. Skjeltorp, A. T.; Clausen, S.; Helgesen, G. *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *534*, 226.
54. Caruso, F.; Susha, A. S.; Giersig, M.; Möhwald, H. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 950.
55. Reinicke, S.; Döhler, S.; Tea, S.; Krekhova, M.; Messing, R.; Schmidt, A. M.; Schmalz, H. *Soft Matter* **2010**, *6*, 2760.
56. Lee, S. H.; Liddell, C. M. *Small* **2009**, *5*, 1957.
57. Zerrouki, D.; Baudry, J.; Pine, D.; Chaikin, P.; Bibette, J. *Nature* **2008**, *455*, 380.
58. Erb, R. M.; Son, H. S.; Samanta, B.; Rotello, V. M.; Yellen, B. B. *Nature* **2009**, *457*, 999.

# VIII.

## Particle Nanosomes with Tailored Silhouettes

Claudia S. Wagner, Andrea Fortini,<sup>+</sup> Eddie Hofmann, Thomas Lunkenbein,<sup>++</sup>  
Matthias Schmidt<sup>+</sup> and Alexander Wittemann<sup>\*</sup>

*Physikalische Chemie I,  
Anorganische Chemie I,<sup>++</sup>  
Theoretische Physik II,<sup>+</sup>  
Universität Bayreuth,  
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany*



*Soft Matter*, 2012, **8**, 1928 – Reproduced by  
permission of the Royal Society of Chemistry.

DOI: [10.1039/C1SM07014B](https://doi.org/10.1039/C1SM07014B)



**KEYWORDS:** nanoporous capsules • pickering emulsions • nanocomposites • hierarchical structures • Monte Carlo simulations

The current focus in nanoscience shifts from the bare synthesis of nanoparticles to their assembly into hierarchically organized materials, which are of potential interest for functional devices.<sup>1,2</sup> Many applications rely not solely on the properties of the individual building blocks, but on their arrangement and interactions, which significantly determine mechanical, optical, electronic, and magnetic properties.

Joining particles that are confined onto emulsion droplets has proven to be a powerful strategy towards a plenitude of supracolloidal structures.<sup>3-5</sup> Emulsions stabilized by solid particles are often referred to as Pickering emulsions.<sup>6</sup> The adsorption of a particle at the interface results in a decrease of the total free energy, which scales with the square of the particle radius.<sup>7</sup> Particles with dimensions of several tens of nanometers are efficiently confined at the droplet surface because their adsorption energy largely exceeds the thermal energy. Moreover, when monomers are used as the dispersed phase, polymerization of the particle-coated droplets results in raspberry-like colloids.<sup>8,9</sup>

Gentle evaporation of the dispersed phase in a Pickering emulsion induces agglomeration of the solid particles into supracolloidal assemblies. Depending on the density of particles, clusters with a small number of constituents,<sup>3,10</sup> compact supraballs made from a large number of individual particles,<sup>11</sup> or hollow microcapsules<sup>12</sup> were obtained. The latter are often termed “colloidosomes”, in analogy to liposomes.<sup>13</sup> The wall of the capsules consisted either of a densely packed monolayer of microparticles<sup>13-15</sup> or of multilayers of nanoparticles.<sup>16-18</sup> The stability of the walls stems from van der Waals forces and from hydrophobic interactions.<sup>12,16</sup> It can be strengthened by thermal sintering<sup>14,17</sup>, gelation of the internal phase<sup>19</sup> or by cementing the particles.<sup>20</sup> Alternatively, the particles can be linked by covalent bonds.<sup>21-23</sup> The porosity of the capsules and, as a consequence, their permeability, specific surface area and optical properties, can be precisely tailored by the size and interfacial properties of the constituent particles.<sup>14,24</sup> This opens up perspectives for delivery and controlled release of active ingredients, applications in catalysis and photonics, as well as for use as microscale reaction vessels.<sup>23</sup> Hollow structures of spherical particles were also prepared by adsorption of inorganic particles onto polystyrene or carbon microspheres, occasionally inter-locking the adsorbed particles by coating with silica, and subsequent removal of the organic carrier by pyrolysis.<sup>25,26</sup>

Both fluid and solid supports for particles tend to be spherical because minimization of surface tension favors spherical geometries. For this reason, the majority of colloidosomes reported in the literature exhibits spherical shapes. A higher level

of complexity can be obtained by accumulating particles within double emulsion droplets. This allowed the preparation of nonspherical colloidosomes that possess several open compartments.<sup>27</sup> Similar structures were obtained by selective removal of the larger constituents of binary heterocomposite particles. This approach allowed the preparation of structures with coordinated notches<sup>4,18</sup> or closed capsules,<sup>18</sup> depending on the morphology of the heterocomposites. In all these cases, the walls of the nonspherical colloidosomes are made up of multiple layers of nanoparticles.

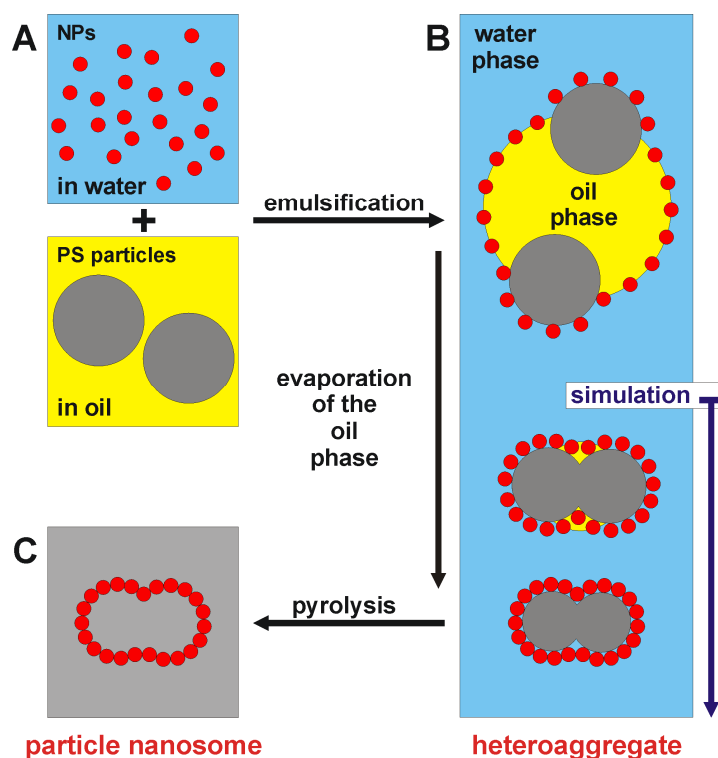
Here we present for the first time a strategy towards submicron-sized nonspherical capsules with walls that consist of a single layer of nanoparticles. In this approach, the silhouettes of the capsules can be precisely engineered *via* a specific number of “sacrificial” colloids, which determine the global shape of the nanoparticle assemblies. Central questions that we addressed using experiments and Monte Carlo (MC) simulations were i) in which manner the sacrificial colloids organize the nanoparticles and ii) whether or not stable nanoparticles assemblies can be obtained after removal of the templating colloids.

We term the resulting capsules “particle nanosomes” rather than “colloidosomes” to emphasize the smaller dimensions of the constituents, and the substantially smaller porosity of such containers, which offers perspectives for retarded release of nanosized actives.

Scheme 1 outlines the fabrication of particle nanosomes, which consisted of two consecutive steps: At first, 33 nm sized (diameter) negatively charged silica particles and 154 nm sized positively charged polystyrene particles (Scheme 1A) were joined *via* the emulsion droplet process.<sup>10</sup> The resulting heterocomposites exhibited core-shell morphologies, with clusters of PS particles as the core and a dense monolayer of the silica nanoparticles as the shell (Scheme 1B). Subsequent removal of the polymer core led to nanoporous silica capsules (Scheme 1C).

In detail, 92 mg anionic silica nanoparticles (zeta potential  $\zeta = -78 \text{ mV} \pm 5 \text{ mV}$ ) were dispersed in 27 mL water. The aqueous suspension was gently covered with 3 mL toluene, in which 74 mg amine-modified cross-linked PS particles ( $\zeta = +92 \text{ mV} \pm 5 \text{ mV}$ ) were dispersed. On average 59 silica nanoparticles per PS sphere were added. In doing so, the oppositely charged particles were kept in different phases to ensure that they could exclusively interact at the oil-water interface. If oppositely charged particles are brought together within the same phase, fractal aggregates are usually obtained in the dilute regime.<sup>28</sup> One viable solution to circumvent this is the use of a solvent that moderates the interactions among the particles. This allowed the production of ionic colloidal crystals.<sup>29</sup> In contrast, in the present study uncontrolled aggregation is suppressed by shifting the assembly to the oil-water interface.

Emulsification into narrowly dispersed microdroplets was accomplished by sonication using a high-shear device (Bandelin Sonoplus HD 3200, probe KE 76) along the lines described recently.<sup>5</sup> Because of the Pickering effect, the PS particles were firmly bound to the oil-water interface. Nonetheless, they could still diffuse at the droplet surface.<sup>30</sup>



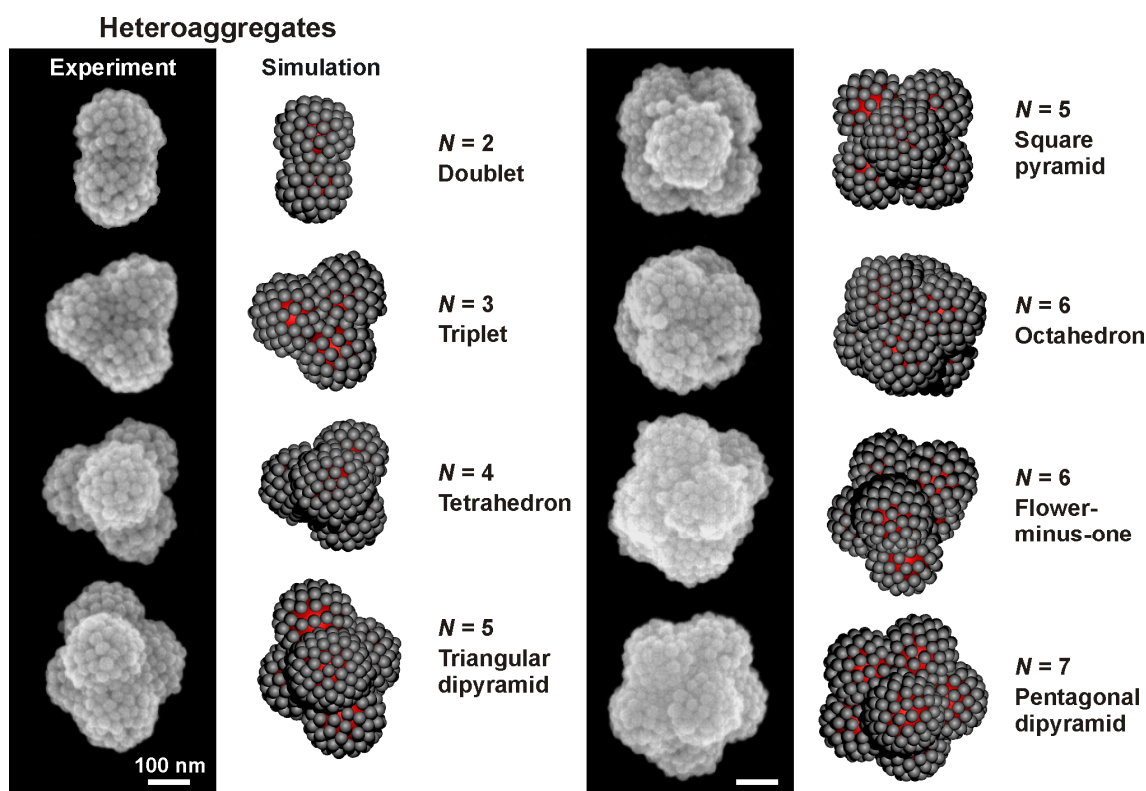
**Scheme 1.** Illustration of the strategy towards particle nanosomes (A→C): Emulsion droplets served as templates which allow for controlled joining of oppositely charged inorganic nanoparticles and polymer colloids (A). Segregation of the particles during droplet evaporation-driven assembly resulted in defined hybrid composites with the nanoparticles organized into a closed monolayer surrounding a regular core composed of the colloids (B). Hollow capsules with high porosity and complex shapes were obtained after removal of the core (C). See text for further explanation.

The silica nanoparticles were added *via* the aqueous phase. For this reason, they could adhere on the droplets, but they could also adsorb directly onto the oppositely charged PS particles. Obviously, adsorption onto the PS particles is restricted to the sides that are exposed to the aqueous phase (Scheme 1B).

Because toluene is a good solvent for polystyrene, the cross-linked PS spheres were swollen with the dispersed toluene while bound onto the droplet. Dynamic light scattering experiments revealed a hydrodynamic diameter of the PS particles in toluene of 260 nm, which is significantly larger than their diameter in water (154 nm). Hence, during adsorption of the silica nanoparticles the diameter of the polymer particles significantly exceeded their solid diameter. The adsorption of the

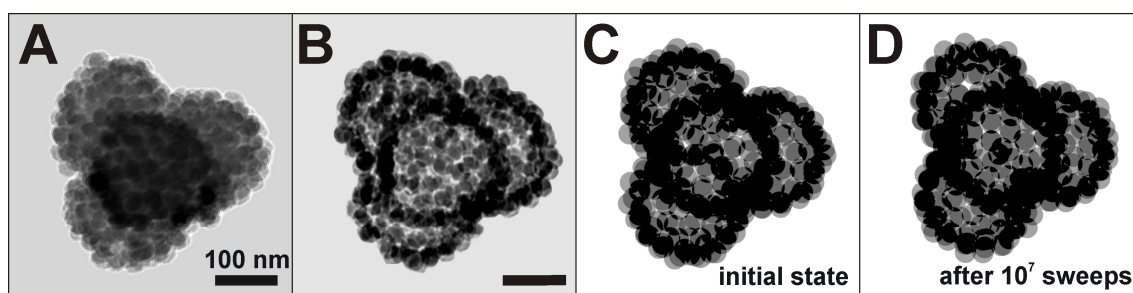
nanoparticles onto the PS surface is governed by the electrostatic attraction towards the PS surface and the repulsion among the nanoparticles, resulting in a coverage that is below the limit expected for random sequential adsorption (RSA) of hard spheres, *i.e.* 54.7 %.<sup>31</sup> This is corroborated by a recent study on the adsorption of silica nanoparticles onto solid PS particles.<sup>32</sup>

The assembly into heterocomposites was induced by gentle removal of the dispersed phase (Scheme 1B). This was accomplished by evaporation of toluene under reduced pressure using a rotary evaporator. The evaporation of toluene is accompanied by a decrease of the size of the PS particles towards their solid diameter. This causes packing of the nanoparticles which have been already adsorbed onto the PS surface. Moreover, the nanoparticles at the oil-water interface are gradually deposited onto the PS particles as the droplet surface decreases. Hence, a closed layer of nanoparticles was obtained, which completely covered the assembly of PS particles, resulting in nanoparticles-encased PS clusters.



**Figure 1.** Synopsis of heterocomposites from positively charged PS particles and negatively charged silica nanoparticles. The co-assembly of both types of particles moderated by emulsion droplets resulted in well-defined morphologies with the number of PS particles  $N$  determining the global shape of the heteroaggregates. FESEM micrographs (first and third column) demonstrate the formation of a closed single layer of nanoparticles which encased the PS particles that organized into clusters of specific configurations. MC simulations (second and fourth column) attribute the dense packing of nanoparticles to gradual compaction of an initially randomized adsorption.

The left column of Figure 1 presents field emission scanning electron micrographs of the composites. Complementary information on the assemblies was obtained by transmission electron microscopy (Figure 2A). Furthermore, the distribution of the composites was measured by differential centrifugal sedimentation (CPS Instruments CPS-24000). All methods clearly demonstrate that the organization of the PS particles into clusters determines the global shapes of the composites with the silica nanoparticles deposited onto the surface of the PS clusters. The configurations of the PS clusters found in electron micrographs are identical to those found in absence of nanoparticles.<sup>5,30</sup> Moreover, fractionation of the composites follows the numbers of the PS constituents during differential centrifugal sedimentation measurements (see Supporting Information Figure). This makes the PS particle doublets, triplets, tetrahedral, triangular dipyramids, *etc.* act as a complex template for the deposition of nanoparticles. As a result a close-packed monolayer of silica particles covered the PS clusters.



**Figure 2.** Towards robust nanoporous structures: (A) TEM micrograph of a tetrahedral heteroaggregate; (B) The increase in transmission after pyrolysis indicates the removal of the complex PS core; (C) Simulation snapshot of a tetrahedral nanosome (without inner template) in transmission mode, i.e. semi-transparent spheres were used to represent the nanoparticles in order to simulate the TEM micrograph shown in (B); (D) The marginal differences after  $10^7$  MC sweeps demonstrates that kinetically stable nanoparticle capsules could be obtained.

The organization of the nanoparticles onto the polymer particles was explored by MC computer simulations. For the sake of simplicity, in simulations we regarded the adsorption of small spheres onto individual clusters pre-formed from two to seven larger spheres. The uptake of the small spheres was initialized by random sequential adsorption onto swollen clusters.<sup>33</sup> Subsequently, the clusters were shrunk gradually. The shrinkage modeled the late stage of the formation of the composites, with the PS particles already touching each other while still swollen with the dispersed phase (Scheme 1B). The interaction among the charged nanoparticles was described by a long-ranged repulsive Yukawa potential in combination with a short-ranged square-well attraction, in order to mimic the van der Waals interactions. Therefore, the nanoparticles could irreversibly coagulate if

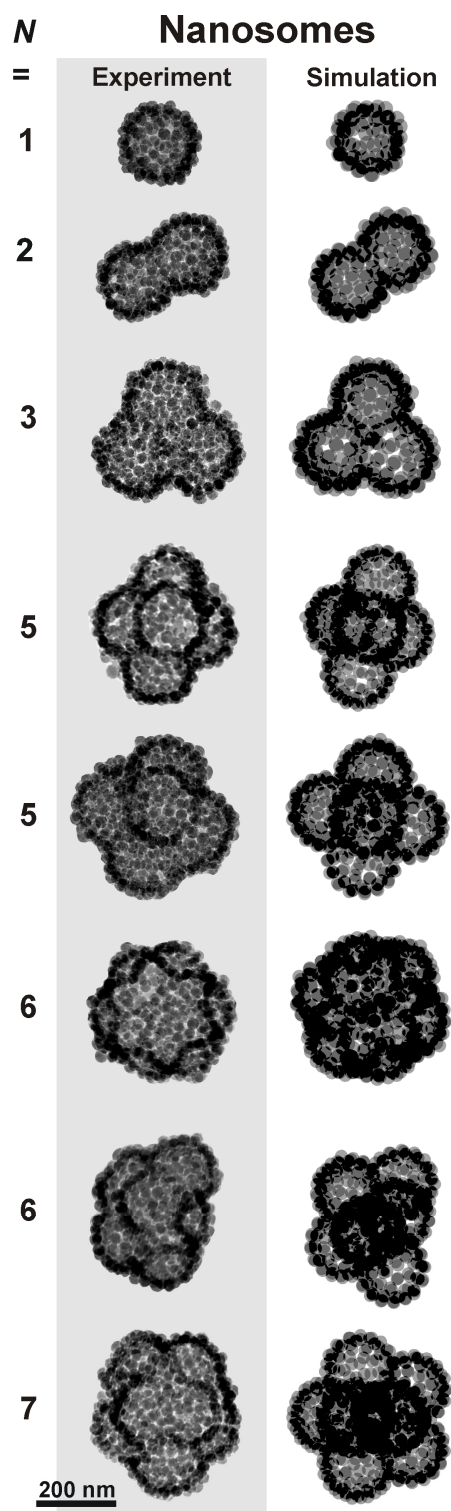
their distance got small enough to overcome the repulsive energy barrier. Because of the pronounced net charge of the oppositely charged colloids modeled as an attractive Yukawa potential, the nanoparticles were strongly attracted by the clusters, resulting in practically irreversible binding. The right columns of Figure 1 show snapshots of equilibrium configurations after  $10^7$  MC sweeps.

The FESEM micrographs (left columns in Figure 1) show a dense packing of the silica particles on the PS surface. However, their organization is substantially different from that in a hexagonally packed layer. This is corroborated by the MC simulations, which indicate disordered packing of the nanoparticles, resulting in structural defects within the jammed state. The voids found in simulations resemble those observed in the micrographs (Figure 1). However, the voids hardly resulted in uncovered surface areas, indicated in red in Figure 1, given that enough silica particles were added to form a dense layer. It was found in the experiments that a ratio of silica nanoparticles per PS sphere of 59:1 is best suited to get monolayer coverage. Higher ratios of silica nanoparticles resulted in free particles left in solution. On the other hand, lower ratios resulted in only partial coverage of the PS surface. In the simulations the number of nanoparticles for monolayer coverage was chosen slightly higher (70:1) than the experimental value to take the larger surface of the idealized colloidal clusters into account. The smaller surface area of the experimental clusters stems from partial fusion between the PS particles during their assembly at oil-water interface.<sup>34</sup>

Weitz and co-workers studied PS microspheres that were adsorbed onto oppositely charged thermosensitive microgels.<sup>35</sup> Thermally-induced shrinkage of the gel particles forced the PS microspheres to pack into a jammed state. Further shrinkage resulted in concomitant buckling of the PS particle shells. Interestingly, we found only moderate buckling of the shells. The nanoparticles were slightly squeezed out of the densely packed monolayer during shrinkage of the polymer particles upon evaporation of toluene. This can be seen in the FESEM micrographs and is reproduced well in the simulations (right column in Figure 1).

We fabricated nanoparticle capsules by removal of the PS core through pyrolysis (Figure 2). This was accomplished by gradual heating of the composites (rate  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ) to  $500^\circ\text{C}$  and maintaining this temperature for 60 min. TEM micrographs of the resulting structures showed a marked increase in transmission after the thermal treatment, pointing to the formation of hollow structures (Figure 2). Fourier transform infrared spectra demonstrated that the polystyrene was completely decomposed. Elemental analysis (Vario elemental EL III - CHN) was carried out to detect if any carbon was left over. Before pyrolysis, a carbon content of 40.2 % was found for the composites, which corresponds to 58 silica nanoparticles per PS sphere. This is in good agreement with the ratio of particles added (59:1)

conforming the validity of the method. Elemental analysis after pyrolysis demonstrated complete removal of polymer. Only minute traces of carbon (0.1 %) were detected.



**Figure 3.** Overview of experimental nanosomes (left column: TEM micrographs) and their theoretical counterparts (right column: MC simulations).  $N$  denotes the number of sacrificial colloids that governed the shape of the nanoporous capsules.

Figure 3 shows a survey of nanosomes with various shapes. An important feature of the nanosomes is the connectedness of its inner compartments, which allows for free circulation of encapsulated actives. Despite of the rather harsh thermal treatment, all electron micrographs clearly showed that the nanoparticle shells remained intact. This is remarkable inasmuch the shells consisted of a single layer of particles with few van der Waals contacts that keep the shell together. Baking together of the particles is not likely to happen because the temperature during pyrolysis (500 °C) was considerably lower than the sintering temperature of silica nanoparticles (> 600 °C).<sup>36</sup> Hence, only incipient sintering might occur. For this reason, interactions within the nanoparticle capsules are widely reduced to a combination of short-range attraction and long-range repulsion between the nanoparticles after removal of the cluster core. As shown in simulations single-layered nanoparticle capsules inevitably collapse, when the attraction dominates over the repulsion. Conversely, when the relative strength of the repulsion largely exceeds the attractive interactions, the capsules burst.<sup>37</sup> Hence, the competing interactions have to be adequately balanced to obtain kinetically stable nanosomes. This could be hampered by their complex shapes with many indentations that could trigger local rearrangement of the nanoparticles.<sup>38</sup> For this reason, we checked the thermal stability with MC simulations by performing additional  $10^7$  MC sweeps for various types of capsule configurations after removal of the inner core. Remarkably, we found cases where the capsules remained stable over the long run time, even though the parameters were not optimized. Hence, the interplay among attraction and repulsion prevented the nanoparticles from both agglomeration and escaping from the shell although the nanosomes were thermodynamically not in equilibrium (Figure 2D and Supporting Information Movie). Moreover, the simulation runs in which the capsules collapsed or broke apart clearly demonstrated that the necks between the compartments are not the source of instability, which demonstrated that stability and complexity of the nanoparticles shells were not mutually exclusive. Hence, the simulations showed that the associated energy barriers can be sufficiently large for trapping the nanoparticles into structurally arrested states.

In conclusion, we presented a strategy which allows joining nanoscopic inorganic particles to capsules that consist of a single layer of constituents. Various complex yet well-defined silhouettes of the capsules can be obtained with the help of oppositely charged sacrificial colloids. The approach is quite versatile because it can be used for a broad range of inorganic nanoparticles opening unprecedented perspectives for designer capsules. Combination of different types of nanoparticles within the monolayer shells would allow implementing multifunctionality and even the generation of barcode hollow structures with nanoscale resolution. Beyond



this, a high density of nanopores is realized on capsules with dimensions of less than 500 nm. In this regard, they mimic compartmentalized systems in biology such as cells or organelles. Future challenges to exploit the full potential of nanosomes are to produce them at larger scales, to transfer them into solution, and to study the uptake and release kinetics of actives.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Materials.** Silica nanoparticles (Ludox TMA) were purchased from Sigma and purified by exhaustive dialysis against water (Millipore Academic A10). The synthesis and purification of the cationic PS particles is described in Ref. 10.

**Field emission scanning electron microscopy.** Micrographs were taken on a Zeiss LEO 1530 Gemini microscope equipped with a field emission cathode operating at 4 kV. Specimen preparation was performed along the lines given in Ref. 32.

**Transmission electron microscopy.** Specimen were prepared by placing minute amounts of 0.05 wt % suspensions onto a grid (Plano SiMPore UltraSM®) coated with a non-porous silicon film that can withstand temperatures of up to 600 °C in air. After 2 minutes, excess liquid was removed. The transmission electron microscope (Zeiss EM 922 EFTEM) was operated at an acceleration voltage of 200 kV. All images were recorded digitally by a bottom-mounted 16 bit CCD camera system (Gatan UltraScan 1000). Images were processed with a digital imaging processing system (Gatan Digital Micrograph 3.9).

**Zeta potential.** Electrophoretic mobilities of the PS particles and the silica nanoparticles were measured on a Malvern Zetasizer Nano ZS. The ionic strength was fixed by addition of NaCl to  $10^{-4}$  M. Because the radii  $a$  of the particles are of similar magnitude as the Debye length  $\kappa^{-1} = 30.4$  nm, the mobilities were converted into zeta potentials  $\zeta$  using the approximation of Henry's formula by Oshima to ensure validity for all values of  $\kappa a$ .<sup>39</sup>

**Theoretical modeling and simulations.** We studied  $N_n$  nanoparticles with hard-sphere diameter  $\sigma_n$  that were adsorbed on a cluster of  $N_c$  colloids, each with hard-sphere diameter  $\sigma_c = 7.8\sigma_n$ . The interaction between two nanoparticles at distance  $r$  is

$$\varphi_{nn}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma_n \\ -\varepsilon_{sw} & \sigma_n \leq r < r_{sw} \\ \varepsilon_{nn} e^{-\kappa_{nn}(r-\sigma_n)}/r & \text{otherwise,} \end{cases} \quad (1)$$

with  $r_{sw}$  the range of an attractive square well of depth  $\varepsilon_{sw} = 9k_B T$ , where  $k_B$  is the Boltzmann constant and  $T$  is the temperature. The parameter  $\varepsilon_{nn} = 25k_B T$  is the contact value of the long-ranged repulsive Yukawa interaction with inverse Debye length  $\kappa_{nn} = 10\sigma_n^{-1}$ . The interaction between nanoparticles and each colloid was taken to be a hard-core repulsion and an attractive Yukawa well,

$$\varphi_{nc}(r) = \begin{cases} \infty & r < 0.5(\sigma_n + \sigma_c) \\ -\varepsilon_{nc} e^{-\kappa_{nc}[r-(\sigma_n+\sigma_c)/2]}/r & 0.5(\sigma_n + \sigma_c) \leq r < r_{cut} \\ 0 & \text{otherwise,} \end{cases} \quad (2)$$

with  $\kappa_{nc} = 3\sigma_n$ ,  $\varepsilon_{nc} = 80k_B T$  and  $r_{cut} = 0.75\sigma_n + 0.5\sigma_c$ .

The colloids were initialized in a cluster configuration and were used as templates for the nanoparticles. These were initialized on the cluster surface by RSA,<sup>33</sup> which was stopped when the value  $N_n = 70N_c$  was reached.

We carried out Metropolis Monte Carlo (MC) simulations. Here the nanoparticles moved with a maximum MC trial displacement  $0.01\sigma_n$ . Every  $N_n$  sweeps, an attempt to shrink or increase the diameter of the big particles by a maximal amount  $0.01\sigma_n$  was made. The shrinking rate was governed by an external pressure  $P = 6k_B T\sigma_n^{-3}$  that acted on the clusters in a constant pressure MC scheme. The relative distances between the colloids in the clusters were also rescaled, while the nanoparticle positions were not changed in this move. The shrinking process was carried out for  $10^7$  MC sweeps. In order to check for the stability of the nanoparticle shells we removed the template and ran simulations for  $10^7$  MC sweeps on the free nanosome structure with a constant volume MC scheme.

**Acknowledgment.** We gratefully acknowledge financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within SFB 840/A3 and from the Fonds der Chemischen Industrie (FCI).

**Supporting Information Available:** Supporting Information is available on the WWW under <http://www.small-journal.com> or from the author.

## REFERENCES AND NOTES

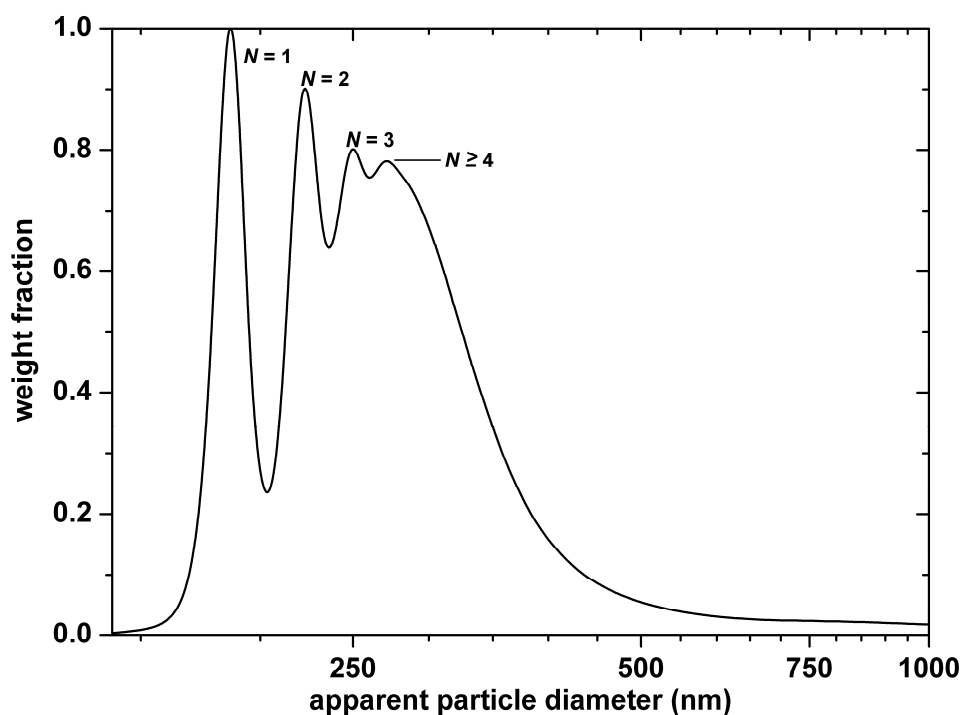
1. Edwards, E. W.; Wang, D.; Möhwald, H. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 439.
2. Pawar, A. B.; Kretzschmar, I. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 150.
3. Manoharan, V. N.; Elsesser, M. T.; Pine, D. J. *Science* **2003**, *301*, 483.
4. Cho, Y.-S.; Yi, G.-R.; Kim, S.-H.; Jeon, S.-J.; Elsesser, M. T.; Yu, H. K.; Yang, S.-M.; Pine, D. J. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3183.
5. Wagner, C. S.; Fischer, B.; May, M.; Wittemann, A. *Colloid Polym. Sci.* **2010**, *288*, 487.
6. Binks, B. P.; Kirkland, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3727.
7. Pieranski, P. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 569.
8. Tiarks, F.; Landfester, K.; Antonietti, M. *Langmuir* **2001**, *17*, 5775.
9. Schmid, A.; Armes, S. P.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. *Langmuir* **2009**, *25*, 2486.
10. Wagner, C. S.; Lu, Y.; Wittemann, A. *Langmuir* **2008**, *24*, 12126.
11. Kim, S.-H.; Lee, S. Y.; Yi, G.-R.; Pine, D. J.; Yang, S.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10897.
12. Velev, O. D.; Furusawa, K.; Nagayama, K. *Langmuir* **1996**, *12*, 2374.
13. Dinsmore, A. D.; Hsu, M. F.; Nikolaides, M. G.; Marquez, M.; Bausch, A. R.; Weitz, D. A. *Science* **2002**, *298*, 1006.
14. Yow, H. N.; Routh, A. F. *Langmuir* **2009**, *25*, 159.
15. Ashby, N. P.; Binks, B. P.; Paunov, V. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4223.
16. Lee, D.; Weitz, D. A. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3498.
17. Yuan, C.; Xu, Y.; Jiang, N.; Chen, G.; Xu, B.; He, N.; Dai, L. *Soft Matter* **2011**, *7*, 3366.
18. Lee, S. Y.; Gradon, L.; Janeczko, S.; Iskandar, F.; Okuyama, K. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4717.
19. Duan, H.; Wang, D.; Sobal, N. S.; Giersig, M.; Kurth, D. G.; Möhwald, H. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 949.
20. Wang, H.; Zhu, X.; Tsarkova, L.; Pich, A.; Möller, M. *ACS Nano* **2011**, *5*, 3937.
21. Skaff, H.; Lin, Y.; Tangirala, R.; Breitenkamp, K.; Böker, A.; Russell, T. P.; Emrick, T. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2082.
22. Thompson, K. L.; Armes, S. P.; Howse, J. R.; Ebbens, S.; Ahmad, I.; Zaidi, J. H.; York, D. W.; Burdis, J. A. *Macromolecules* **2010**, *43*, 10466.

23. Samanta, B.; Patra, D.; Subramani, C.; Ofir, Y.; Yesilbag, G.; Sanyal, A.; Rotello, V. M. *Small* **2009**, *5*, 685.
24. Rosenberg, R. T.; Dan, N. R. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *354*, 478.
25. D'Acunzi, M.; Mammen, L.; Singh, M.; Deng, X.; Roth, M.; Auernhammer, G. K.; Butt, H.-J.; Vollmer, D. *Faraday Discuss.* **2010**, *146*, 35.
26. Zhu, Y.; Kockrick, E.; Ikoma, T.; Hanagata, N.; Kaskel, S.; *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2547.
27. Lee, D.; Weitz, D. A. *Small* **2009**, *5*, 1932.
28. Lopez-Lopez, J. M.; Schmitt, A.; Moncho-Jorda, A.; Hidalgo-Alvarez, R. *Soft Matter* **2006**, *2*, 1025.
29. Leunissen, M. E.; Christova, C. G.; Hynninen, A.-P.; Royall, C. P.; Campbell, A. I.; Imhof, A.; Dijkstra, M.; van Roij, R.; van Blaaderen, A. *Nature* **2005**, *437*, 235.
30. Schwarz, I.; Fortini, A.; Schmidt, M.; Wagner, C. S.; Wittemann, A. *J. Chem. Phys.*, submitted.
31. Adamczyk, Z.; Weronski, P. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, *83*, 137.
32. Wagner, C. S.; Shehata, S.; Henzler, K.; Yuan, J.; Wittemann, A. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *355*, 115.
33. Rimai, D. S.; Sharpe, L. H. Editors, *Advances in Particle Adhesion*; Gordon and Breach, Amsterdam, 1996.
34. Hoffmann, M.; Wagner, C. S.; Harnau, L.; Wittemann, A. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3326.
35. Kim, J.-W.; Fernandez-Nieves, A.; Dan, N.; Utada, A. S.; Marquez, M.; Weitz, D. A. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2876.
36. Bergna, H. E. in *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*; (Eds.: Bergna, H. E.; Roberts, W. O.); CRC Press, Boca Raton, U.S.A., Ch. 2, 2006.
37. Mani, E.; Sanz, E.; Bolhuis, P. G.; Kegel, W. K. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7780.
38. Vliegthart, G. A.; Gompper, G. *New J. Phys.* **2011**, *13*, 045020.
39. Ohshima, H. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *168*, 269.

## Supporting Information for

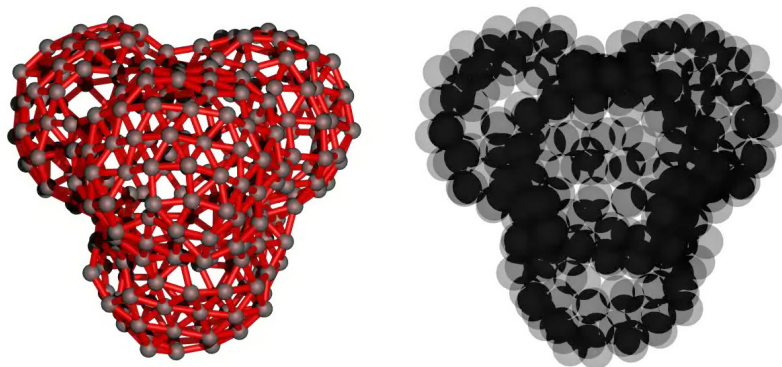
# Particle Nanosomes with Tailored Silhouettes\*\*

### Characterization of the heteroaggregates via disk centrifugation



**Supporting Information Figure.** Distribution of the heteroaggregates as measured by differential centrifugal sedimentation: From left to right, the peaks correspond to single particles ( $N = 1$ ), particle doublets ( $N = 2$ ), triplets ( $N = 3$ ), and a fraction of heteroaggregates of four and more particles ( $N \geq 4$ ).

## **Simulation of nanosome stability**



**Supporting Information Movie.** Evolution of the equilibration of a simulated tetrahedral nanosome after removal of the inner template. Shown are wireframe (left) and simulated transmission electron micrographs (right) during  $10^7$  MC moves.



## Publikationsliste

### A.1 Publikationen als Erstautorin

**Wagner, C. S.;** Lu, Y.; Wittemann, A. *Preparation of Submicrometer-Sized Clusters from Polymer Spheres Using Ultrasonication*. Langmuir **2008**, 24, 12126-12128.

**Wagner, C. S.;** Fischer, B.; May, M.; Wittemann, A. *Templated Assembly of Polymer Particles into Mesoscopic Clusters with Well-Defined Configurations*. Journal of Colloid and Polymer Science **2010**, 288, 487-498.

**Wagner, C. S.;** Shehata, S.; Henzler, K.; Yuan, J.; Wittemann, A. *Towards Nanoscale Composite Particles of Dual Complexity*. Journal of Colloid and Interface Science **2011**, 355, 115-123.

**Wagner, C. S.;** Hofmann, E.; Lunkenbein, T.; Wittemann, A. *Particle Nanosomes with Tailored Silhouettes*. Small **2011**, eingereicht.

### A.2 Publikationen als Mitautorin

Hoffmann, M.; **Wagner, C. S.;** Harnau, L.; Wittemann, A. *3D Brownian Diffusion of Submicron-Sized Particle Clusters*. ACS Nano **2009**, 3, 3326-3324.

Hoffmann, M.; Siebenbürger, M.; Harnau, L.; Hund, M.; Hanske, C.; Lu, Y.; **Wagner, C. S.**; Drechsler, M.; Ballauff, M. *Thermoresponsive colloidal molecules*. *Soft Matter* **2010**, 6, 1125-1128.

Schwarz, I.; Fortini, A.; **Wagner, C. S.**; Wittemann, A.; Schmidt, M. *Monte Carlo computer simulations and electron microscopy of colloidal cluster formation via emulsion droplet evaporation*. *Journal of Chemical Physics* **2011**, eingereicht.

### **A.3 Vorträge und Posterbeiträge**

**Wagner, C. S.**; Lu, Y.; Schrinner, M.; Wittemann, A. *Self-assembly of colloidal particles to defined aggregates of higher hierarchy*. 4th Zsigmondy Colloquium, Essen, **2008**.

**Wagner, C. S.**; Wittemann, A. *Colloidal clusters made from submicron-sized building-blocks*. 5th Zsigmondy Colloquium, Bayreuth, **2009**.

**Wagner, C. S.**; Wittemann, A. *Fabrication of Hybrid Clusters by the Combination of different Spherical Particles*. 11th Bayreuther Polymer Symposium, Bayreuth, **2009**.

**Wagner, C. S.**; Shehata, S.; Yuan, J.; Henzler, K.; Wittemann, A. *Fabrication of Hybrids by the Adsorption of Inorganic Nanoparticles onto Colloidal Clusters*. 6th Zsigmondy Colloquium, Chemnitz, **2010**.

**Wagner, C. S.**; Hoffmann, M.; Harnau, L.; Wittemann, A. *Rotational and translational diffusion of colloidal clusters*. International Soft Matter Conference 2010, Granada, Spanien, **2010**.

**Wagner, C. S.**; Wittemann, A. *From elementary building units towards hierarchically organized colloids*. 24th Conference of the European Colloid and Interface Society, Prag, Tschechien, **2010**.



**B.**

## **Danksagung**

Während der letzten drei Jahre, die diese Arbeit nun gereift ist, hatte ich viele Helfer und Freunde, denen ich an dieser Stelle danken möchte:

Zuerst möchte ich mich herzlich bei Dr. Alexander Wittemann für die interessante Themenstellung sowie für die umfassende Betreuung bedanken. Diese besondere Art der Betreuung hat maßgeblich zu dem Erfolg dieser Arbeit beigetragen und ist keinesfalls selbstverständlich. Auch die Möglichkeit, an zahlreichen nationalen und internationalen Konferenzen teilzunehmen, hat meinen Horizont erweitert und letztendlich diese Arbeit geprägt. Vielen, herzlichen Dank!

Außerdem bedanke ich mich bei Prof. Ballauff für die Möglichkeit, meine Arbeit an seinem Lehrstuhl anzufangen bzw. bei Prof. Förster, meine Arbeit an seinem Lehrstuhl beenden zu können. Danke für die Bereitstellung eines eigenen Labors.

Ein großer Dank geht an die Arbeitsgruppe der Theoretischen Physik II mit Prof. Schmidt, Dr. Andrea Fortini und Ingmar Schwarz für die erfolgreiche theoretische Ergänzung meines Projektes durch zahlreiche Simulationen und wissenschaftliche Diskussionen.

Danke an meine Kooperationspartner außerhalb der Universität Bayreuth: Dr. Markus Plum (MPI Mainz), Wolfgang Bauer (Cambridge Universität) und Dr. Ludger Harnau (MPI Stuttgart).

Martina Heider und Dr. Beate Förster möchte ich für die Unterstützung am Rasterelektronenmikroskop danken, Thomas Lunkenbein für die erstklassigen TEM-Aufnahmen.

Auch die Zusammenarbeit mit anderen Lehrstühlen hat wunderbar funktioniert und viele Sachen erleichtert oder die Wege verkürzt. Ein herzliches Dankeschön an dieser Stelle an alle Kollegen an den Lehrstühlen für Organische, Anorganische, Physikalische oder Makromolekulare Chemie.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls Physikalische Chemie I sage ich ein riesig großes Dankeschön für die allgegenwärtige Hilfsbereitschaft, die Unterstützung in fachlichen Angelegenheiten und noch viel mehr für die tolle Arbeitsatmosphäre und die lustige Zeit in unserer Gruppe während der letzten Jahre, angefangen mit den Bachelor- bzw. Master-Studenten, Bianca Fischer, Eddie Hofmann, Anne Bornschlegel und Samuel Shehata. Mit eurer Arbeit im Labor habt ihr mich sehr unterstützt. Des Weiteren bedanke ich mich bei meiner anderen Arbeitsgruppenhälfte Christoph Hanske für die Lösung sämtlicher Computerprobleme und für die nie versiegende Versorgung mit Süßigkeiten. Vielen Dank Christa Bächer und Elisabeth Düngfelder für eure stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung. Ein besonderer Dank geht an Karlheinz Lauterbach, der mit unzähligen Kleinigkeiten meinen Laboralltag ungemein erleichtert hat und mit seiner Fröhlichkeit immer gute Laune verbreitet. Dr. Yvonne Hertle, Katja von Nessen, und Christoph Schulreich, ohne euch drei wäre die Zeit der Promotion nur halb so schön gewesen. Ich danke euch für eure Freundschaft, eure offenen Ohren und die zahlreichen lustigen Mittags- und Kaffeepausen.

Ich danke den vielen Freunden, die ich über die Jahre in Studium und Promotion in Bayreuth kennen lernen durfte, für ihre Unterstützung und für das nicht weniger wichtige Leben abseits der Hörsäle und des Labors.

Großen Dank an meine Physiker & Co., Billy, Daniel, Dr. AK, GG und Angie, mit euch war der Gang zur Mensa mittwochs jedes Mal etwas ganz Besonderes. „Freunde sind jene seltenen Menschen, die einen fragen, wie es einem geht, und dann auch die Antwort abwarten.“ (Verfasser unbekannt)

„Unseliger ist nichts, als wenn dir's immer ist, als seist du nicht zu Haus, wo du zu Hause bist.“ (Friedrich Rückert) Alexa, was soll ich sagen, das Zitat trifft bei uns ganz bestimmt nicht zu. Vielen Dank für 8 Jahre „zu Hause“.

Zuletzt danke ich allerherzlichst meiner Familie für die Liebe und Unterstützung während der gesamten Zeit. Vielen lieben Dank!

C.

## Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ferner erkläre ich, dass ich nicht diese oder eine gleichartige Doktorprüfung an einer anderen Hochschule endgültig nicht bestanden habe.

Bayreuth, 17. August 2011

Simone Wagner